

Untersuchungen über Azomethinimine

Albrecht Eckell

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555213_0055

Untersuchungen über Azomethin-imine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Albrecht Eckell

aus

Berlin

1962



Berichterstatter: Prof. Dr. R. HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 7. 62

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom März 1959 bis Februar 1962 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die hilfreiche Unterstützung und freundliche Förderung. Ich danke Frau I.Wimmer, Frau N.Ott, Frl. E.Grosche und Herrn H.Huber für die Aufnahme der Spektren, Frau M.Schwarz, Herrn H.Schulz und Herrn G.Wandinger für die Ausführung der Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

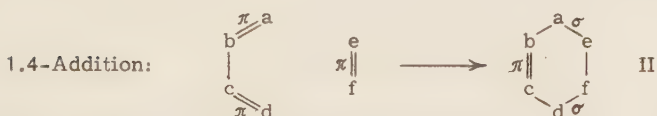
	Seite
I. Die 1,3-Dipolare Addition	1
II. Azomethinimine	4
1. Definition und Wege zu Azomethiniminen	4
2. Azomethinimine aus Diazoalkanen und elektrophilen Azoverbindungen	5
A. C-Diaryl-N ^α -aryl-N ^β -cyan-azomethinimine	5
1. Darstellung	5
2. Stabilität und Reaktionen	7
3. Physikalische Eigenschaften	10
B. C-Diphenyl-N ^α -[4-nitro-phenyl]-N ^β -carbäthoxy- azomethinimin	19
C. Das Azomethinimin von COLONNA	20
III. 1,3-Dipolare Additionen der Azomethinimine	21
A. C-Diaryl-N ^α -aryl-N ^β -cyan-azomethinimine	21
1. Additionen von Alkenen	22
a) Reaktionsbedingungen und Addukte	22
b) Elektronen- und Schwingungsspektren der Alken-Addukte	26
c) Konstitutionsbeweise	27
2. Additionen von Alkinen	29
a) Übersicht und Addukte	29
b) Elektronen- und Schwingungsspektren der Alkin-Addukte	31
c) Konstitutionsbeweis für das Phenylacetylen-Addukt	32
3. Additionen von Heteromehrfachbindungen	32
a) Übersicht und 1,3-Addukte	32
b) Konstitutionsbeweise und Schwingungsspektren	34
B. C-Diphenyl-N ^α -[4-nitro-phenyl]-N ^β -carbäthoxy-azomethin- imin	37
IV. Kinetik und Mechanismus der 1,3-Dipolaren Addition	38
V. Experimenteller Teil	45
A. Darstellung der Ausgangssubstanzen	45
B. C-Diaryl-N ^α -aryl-N ^β -cyan-azomethinimine	47
1. Darstellung	47
2. Reaktionen	49
a) C-Biphenylen-N ^α -[4-chlor-phenyl]-N ^β -cyan-azomethinimin	49

	Seite
α) Hydrolyse	49
β) Hydrierung	49
γ) 4-Chloranilin	50
δ) Anilin	50
b) C-Diphenyl-N $^{\alpha}$ -[4-chlor-phenyl]-N $^{\beta}$ -cyan-azomethinimin . . .	52
α) Anilin	52
β) Isomerisierung und Reaktionen zum "Sekundärprodukt" . . .	52
c) C-Di-(4-methoxy-phenyl)-N $^{\alpha}$ -(4-chlor-phenyl)-N $^{\beta}$ -cyan-azomethinimin	53
Isomerisierung	53
3. Bestimmung physikalischer Eigenschaften	54
4. 1.3-Dipolare Additionen	57
I. Alkene	57
II. Alkine	65
III. Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen	69
5. Konstitutionsbeweise und Reaktionen der Addukte	72
I. 1-Cyan-2-[4-chlor-phenyl]-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin	72
a) Hydrierungen	72
b) Hydrolyse	74
II. 2-Cyan-1-[4-chlor-phenyl]-3-phenyl-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin	78
a) Hydrierung	78
b) Oxydation	79
III. 2-Cyan-1-[4-chlor-phenyl]-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidon-[3]	80
Hydrolyse	80
IV. 2-Cyan-1-[4-chlor-phenyl]-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidin-thion-[3]	82
Hydrolyse	82
V. 2-Cyan-1-[4-chlor-phenyl]-5.5-biphenylen-(Δ^3)pyrazolin-(3)-carbonsäureäthylester	83
Hydrolyse	83
C. C-Diphenyl-N $^{\alpha}$ -[4-nitro-phenyl]-N $^{\beta}$ -carbäthoxy-azomethinimin . . .	83
1. Darstellungsversuch	83
2. 1.3-Additionen	84
a) Phenylisocyanat	84

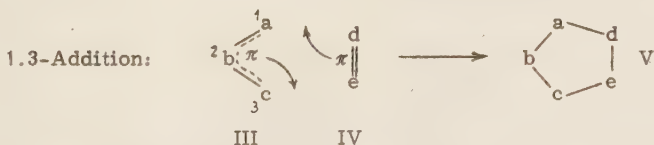
	Seite
α) Hydrolyse	85
b) Acetylendicarbonsäure-dimethylester	85
D. C-Diphenyl-N $^{\alpha}$, N $^{\beta}$ -bis-[α -pyridyl]-azomethinimin	85
1. Darstellung	85
2. Additionsversuche	86
E. Biphenylen-N-[4-brom-phenyl]-nitron	87
1. Darstellung	87
2. Dipolmoment	87
F. Kinetische Messungen	89
Zusammenfassung	91
Literatur	92

I. 1.3-Dipolare Addition

Die photochemische und thermische Dimerisation von Olefinen und die 1.4-Addition von Dienen nach DIELS und ALDER stellen lang bekannte Wege zu vier- und sechsgliedrigen Ringen dar. Hierbei stammen die Elektronen der neuen σ -Bindungen in den Produkten I und II zu gleichen Teilen aus den π -Bindungen der Komponenten:



Demgegenüber war die Darstellung fünfgliedriger Ringe durch Cycloaddition nur in Einzelfällen bekannt. Erst R.HUISGEN¹ konnte in jüngster Zeit die allgemeine Anwendbarkeit dieses eleganten Synthesepinzips zeigen und den Mechanismus weitgehend klären.



III und IV liefern hier entsprechend zu gleichen Teilen die Elektronen der neuen σ -Bindungen. Damit V ladungsfrei bleibt, muss III in a ein Elektronensextett mit positiver Formalladung und c ein anionisches Zentrum mit freiem Elektronenpaar besitzen. III stellt also einen 1.3-Dipol dar. Seine Vereinigung mit IV, dem sog. Dipolarophil, die unter cyclischer Elektronenverschiebung abläuft, nennen wir 1.3-Dipolare Addition.

Durch gegenseitigen Ersatz von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Dipol a - b - c lassen sich 30 Dipolklassen formulieren. Sie gliedern sich in zwei Hauptgruppen:

A. Oktettstabilisierte 1,3-Dipole

Bei den Dipolen mit Alloktett-Struktur besitzt das Zentralatom b mindestens ein freies Elektronenpaar und ist dadurch befähigt, die Elektronenlücke in a zu schliessen.



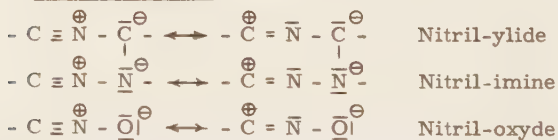
Das Zentralatom b ist bei Dipolen mit Doppelbindung - beschränkt man sich auf die Elemente der ersten Achterperiode - zwangsläufig Stickstoff. In Dipolen ohne Doppelbindung kann auch Sauerstoff die Rolle von b übernehmen.



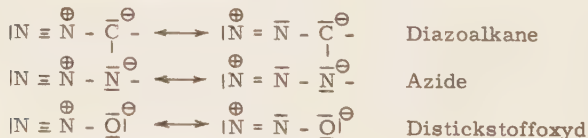
Einige 1,3-Dipole sind in Substanz isolierbar, z.B. Azide, Nitrone oder Diazoalkane; andere treten nur als reaktive Zwischenstufen auf und lassen sich durch Addition abfangen. Wenngleich das Gewicht der 1,3-dipolaren Grenzformel am Grundzustand des Systems gering sein dürfte, veranschaulicht sie doch dessen elektrophil-nucleophilen Charakter.

1. 1,3-Dipole mit Doppelbindung

a) Nitriliumbetaine

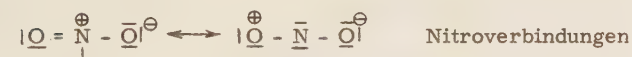
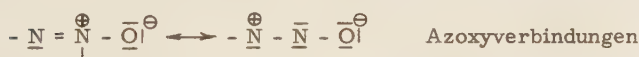
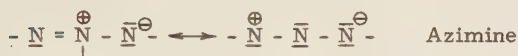
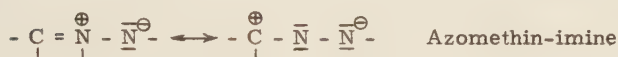
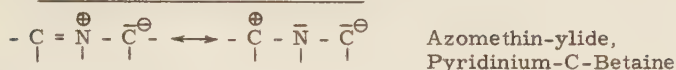


b) Diazoniumbetaine

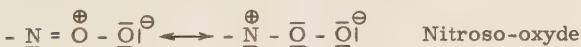
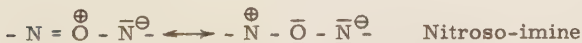
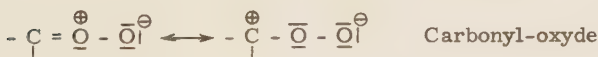
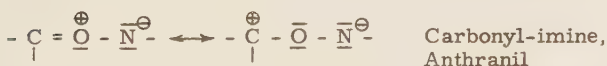


2. 1,3-Dipole ohne Doppelbindung

a) Stickstoff als mittleres Atom



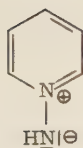
b) Sauerstoff als mittleres Atom



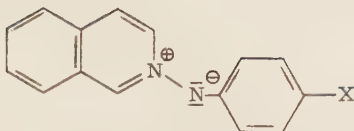
B. 1,3-Dipole ohne Allotekt-Struktur

Das Zentralatom b, hier nur Kohlenstoff, schliesst eine Oktett-Stabilisierung für a aus: die 1,3-Systeme treten als kurzlebige Zwischenstufen auf. Vgl.

R.HUISGEN ¹,



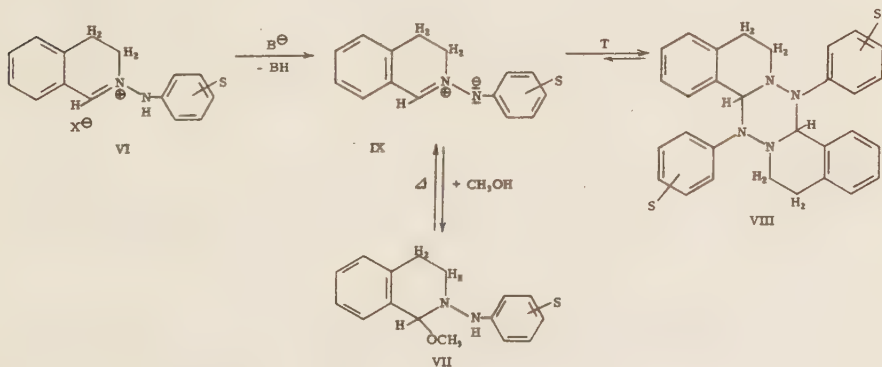
Va



Vb

X = Cl, NO₂

Echte Azomethinimine bilden sich nach E.SCHMITZ ¹⁸ in einer Gleichgewichtsreaktion aus den 1-Alkoxy-N-arylamino-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin VII durch Erwärmen. R.HUISGEN, R.GRASHEY, P.LAUR und H.LEITERMANN ^{7a} führten VII und die von E.SCHMITZ ¹⁸ erstmals dargestellten N-Arylamino-3.4-dihydro-isochinoliniumsalze VI sowie sym. Hexahydrotetrazine VIII ^{7b} als Azomethinimin-Generatoren für 1.3-Dipolare Additionen ein. Durch Baseneinwirkung (VI) oder thermisch (VII, VIII) werden aus ihnen die zugehörigen, nicht isolierbaren Azomethinimine IX frei.



2. Azomethinimine aus Diazoalkanen und elektrophilen Azoverbindungen

A. C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine

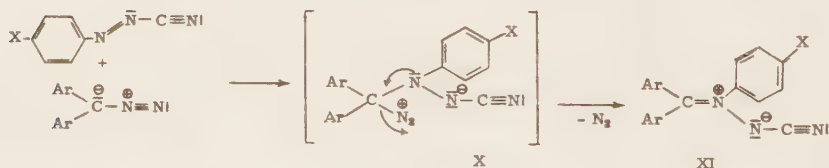
1. Darstellung:

R.HUISGEN und R.FLEISCHMANN ⁸ untersuchten 1958 die Einwirkung elektrophiler Azogruppen auf Diazoalkane. Vereinigt man bei 0-20° äquimolare Lösungen

von anti-Aryldiazocyanid und Diaryldiazomethan, so wird unter gelinder Selbst-erwärmung ein Moläquivalent Stickstoff entbunden; zugleich kristallisieren gelb-orangefarbene C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine in hoher Ausbeute aus.

Die Verbindungen wurden zunächst als Diaziridin-Abkömmlinge angesprochen. Es war meine Aufgabe zu prüfen, ob die physikalischen und chemischen Eigenschaften der FLEISCHMANNschen Reaktionsprodukte nicht eher für die zwitter-ionische offenkettige Formel des 1.3-Dipols sprechen. Das ist in der Tat der Fall, wie im folgenden gezeigt.

Die Bildung der Azomethinimine bei der genannten Umsetzung ist mechanistisch einfach zu verstehen. Aus dem elektrophilen Angriff des Diazocyanids auf den Diazoalkan-Kohlenstoff geht die Zwischenstufe X mit Alkyldiazonium-Struktur hervor, welche rasch Stickstoff abspaltet.



Folgende Azomethinimine wurden auf diesem Wege bereitet, wobei die mit * gekennzeichneten Formeln-Nr. schon von R.FLEISCHMANN ^{8a} beschrieben wurden.

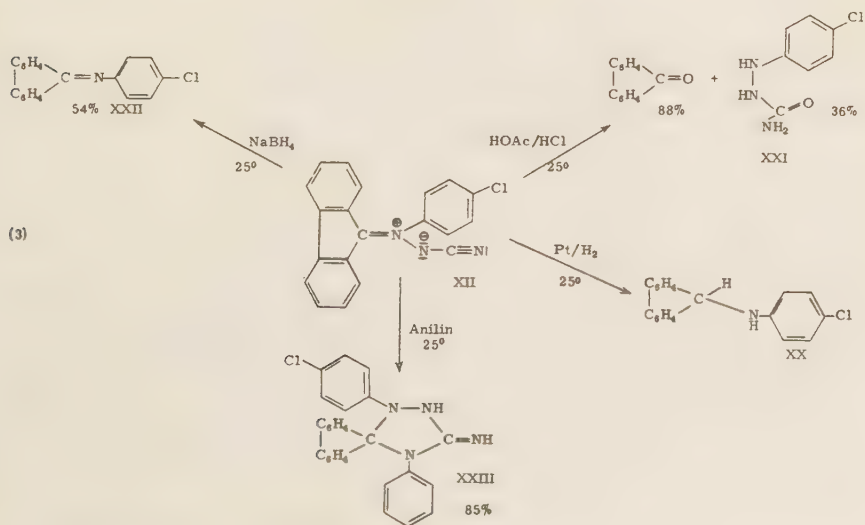
Tabelle 1

Diazoalkan Ar =	Diazo- cyanid X	Reaktions- temperatur	Lösungs- mittel	Azomethinimin XI		Formel- Nr.
				Schmp. (Zers.)	Ausbeute %	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Cl	25°	Äthylenchlorid	192-193°	93	XII *
	Br	25°	"	195-197°	90	XIII *
	J	25°	Benzol	210-211°	84	XIV
	NO ₂	10°	Äthylenchlorid	209°	85	XV*
(C ₆ H ₅) ₂	Cl	0-10°	Aceton	130-132°	89	XVI *
	Br	0-10°	"	128-130°	81	XVII *
	NO ₂	10°	"	123-124°	88	XVIII *
(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂	Cl	10°	Benzol	-	93	XIX

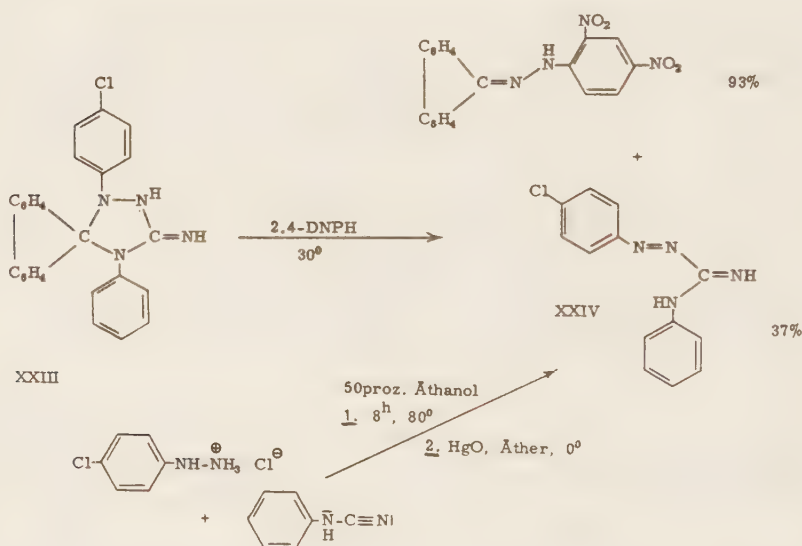
Alle aus dem Diphenyldiazomethan hervorgehenden Azomethinimine sind nach R.FLEISCHMANN ^{8a} nur bei Reaktionstemperaturen unter 10°C zugänglich. Oberhalb dieser Temperaturen isomerisieren sie sich zu farblosen "Sekundärprodukten" (s.S. 8) bisher unbekannter Struktur. Dieser Befund gilt auch für das C-Di-(4-methoxy-phenyl)-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinin (XIX). Bei 20° ohne Kühlung des Reaktionsgemisches erhielt ich aus 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid und Di-(4-methoxy-phenyl)-diazomethan nur 23% des farblosen "Sekundärproduktes" XXVI mit Zersp. 292-293°, während bei 10° in absolutem Benzol 93% XIX als gelbe Nadelchen ausfielen.

2. Stabilität und Reaktionen

C-Biphenylen-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine sind bis 100° vollkommen stabil. Die leichte hydrolytische und hydrogenolytische Spaltung der Verbindung XII steht in Einklang mit der postulierten Konstitution. So fing R.FLEISCHMANN ⁸ in siedendem salzsauren Methylglykol das gebildete Fluorenon quantitativ als 2.4-Dinitrophenylhydrazon ab. Katalytische Hydrierung von XII mit Platin in Essigester ergab N-(9-Fluorenyl)-4-chloranilin XX. In eigenen Versuchen überführte konz. Salzsäure in Eisessig (1:10) XII schon bei 20° in Fluorenon (88% d.Th.) und 1-(4-Chlor-phenyl)-semicarbazid XXI (36% d.Th.), während Natriumborhydrid in Äthanol 54% Fluorenon-(4-chlor-phenyl)-imin XXII lieferte.

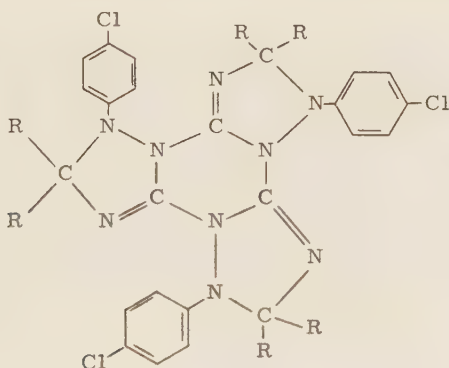


XII ist gegen schwache Basen wie 4-Chloranilin ($pK_B = 12.0$) bei Raumtemperatur beständig; so lagen nach 23 Stunden noch 90% XII unverändert vor. Unter gleichen Bedingungen erhielt man dagegen mit äquimolaren Mengen Anilin ($pK_B = 9.30$) 85% des gelben 3-Imino-1,2,4-triazolidins XXIII. Das kryoskopisch in Benzol gemessene Molekulargewicht entspricht dem eines 1:1-Adduktes. Die Struktur wurde durch Spaltung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bei 30° bewiesen: Neben 93% Fluoren-2,4-dinitrophenylhydrazon entstanden 37% 4-Chlor-phenylazo-N-phenylformamidin XXIV, welches mit einem aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Phenylcyanamid bereiteten Vergleichspräparat identisch war.



Den aus Diphenyl- und Di-(4-methoxy-phenyl)-diazomethan zugänglichen Azo-methiniminen ist eine geringere Stabilität eigen. Bei längerem Aufbewahren oder Erwärmen isomerisieren sie sich in wechselnder Ausbeute - die besten Ergebnisse lieferte siedender Eisessig - zu äusserst beständigen, farblosen "Sekundärprodukten", deren Struktur noch unbekannt ist^{8a}. Sie weisen im Infrarotspektrum anstelle der Nitrilschwingung um 2150 cm^{-1} eine kräftige CN-Doppelbindungsbande bei 1665 cm^{-1} auf. Ihre Stabilität verdeutlichen folgende Befunde: Das aus XVI erhaltene Produkt XXV, Schmp. $286-288^\circ$ u. Zers.^{8a}, wurde beim trockenen Erhitzen auf 230° im Wasserstrahlvakuum, durch siedende

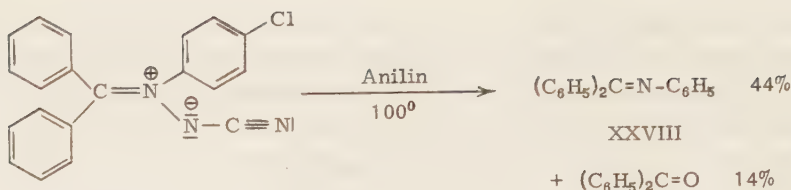
10proz. Natronlauge ^{8a} und durch 8stdg. Erhitzen mit Anilin auf 100° nicht verändert. Auch 1,3-Dipolaren Additionen war es nicht mehr zugänglich; Aus siedendem Dicyclopentadien und auf 70° erwärmten Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde XXV quantitativ zurückerhalten. Dagegen vermochte schwefelsaures 2,4-Dinitrophenylhydrazin in siedendem Äthanol 91% Benzophenon (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert) herauszuschälen. Für die "Sekundärprodukte" diskutieren wir u.a. die Formel XXVII eines Trimeren, durch wechselseitige 1,3-Dipolare Addition der Azomethinimin-Gruppe mit dem Nitrilsystem entstanden.



XXVII

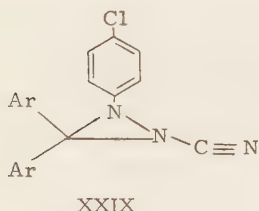
Die thermische Umlagerung des C-Di-(4-methoxy-phenyl)-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimins XIX erfolgt ohne vorheriges Schmelzen bei 105-110°, wobei sich die Probe spontan entfärbt, der Schmelzpunkt wird erst zwischen 280° und 290° (u. Zers.) gefunden. In siedendem Eisessig lief Hydrolyse und Isomerisierung von XIX nahezu gleichschnell ab. Neben 35% 4,4'-Dimethoxybenzophenon bildeten sich 42% "Sekundärprodukt" XXVI.

Die geringe Beständigkeit der C-Diphenyl-Azomethinimine XVI-XVIII beruht nicht auf einer zu den C-Biphenylen-Verbindungen XII-XV unterschiedlichen Struktur, wie R.FLEISCHMANN ⁸ nachwies. Phenylhydrazin spaltete XVI in Benzophenon-phenylhydrazon und 1-(4-Chlor-phenyl)-semicarbazid XXI. Die Hydrogenolyse von XVI mit RANEY-Nickel in Tetrahydrofuran ergab Benzophenon-(4-chlor-phenyl)-imin ^{8a}.



Mit Anilin reagierte XVI bei 100° zu einem schwarzen Harz, aus dem sich destillativ 43% Benzophenonanil XXVIII und wenig Benzophenon (14%) abtrennen liessen.

Diese chemischen Befunde gestatten jedoch keine eindeutige Unterscheidung zwischen den zwitterionischen, offenkettigen Strukturen XII-XIX und der ladungs-freien Diaziridinform XXIX. Als Abkömmlinge dieses zwei Stickstoffe enthaltenden dreigliedrigen Ringes wurden nämlich die farblosen Umsetzungsprodukte des



Azodicarbonsäure-diäthylesters mit Diazoalkanen bis vor kurzem diskutiert ^{47, 47a}. Entscheidende Argumente zugunsten der offenkettigen Azomethinimin-Strukturen für XII-XIX erbrachten die ungewöhnlichen spektralen Daten der Verbindungen (vgl. 3b, c).

3. Physikalische Eigenschaften

a) Löslichkeiten, Molekulargewicht, Dipolmoment

Die geringen Löslichkeiten der C-Diaryl-N α -aryl-N β -cyan-azomethinimine schlossen kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nach den Methoden von E.BECKMANN und K.RAST aus.

Tabelle 2

Azomethinimin	Löslichkeiten in g/100 ccm Lösung (mMol/l) bei 20°		
	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	Dioxan
XII	0.034 (1.03)	0.274 (8.3)	1.187 (36)
XIII	0.078 (2.1)	0.310 (8.3)	2.356 (63)

Die ebullioskopisch in Dioxan für XII ermittelten Werte entsprachen dem des monomeren Moleküls. Es sei hierbei erinnert, dass die meisten Nitrone - darunter alle aromatisch substituierten Vertreter wie C-Diphenyl-N-phenyl-nitron XXX¹⁹ und C-Biphenylen-N-(4-brom-phenyl)-nitron XXXI, welche ja Oxyd-Analogen unserer Azomethinimine darstellen - ausschliesslich monomer vorliegen. Für letzteres, das in Anlehnung an eine Vorschrift von H.STAUDINGER und Mitarb.¹⁹ erstmalig aus Diazofluoren und 4-Brom-nitrosobenzol gewonnen wurde, ergab die Molekulargewichtsbestimmung in Exalton die Werte des Monomeren.

Ist der Beitrag des Dipolmomentes zur Strukturaufklärung ladungsfreier Verbindungen oftmals fragwürdig, so vermittelt es bei Zwitterionen häufig einen wertvollen Hinweis. Das Dipolmoment des C-Biphenylen-N^α-(4-brom-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimins XIII wurde in absolutem Dioxan bei 25⁰ gemessen. Die Auswertung der in Tabelle 3 angeführten Extrapolationswerte $\left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_2}\right)_\infty$ und $\left(\frac{\Delta d}{d_2}\right)_\infty$ mit Hilfe des HEDESTRANDschen Näherungsverfahrens²⁰ und der DEBYE-Gleichung²¹ $\mu = 0.001281 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_M)T}$ ergab ein Dipolmoment $\mu = 6.7$ D.

Tabelle 3

Verbindung	Lösungsmittel	Temperatur	$\left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_2}\right)_\infty$	$\left(\frac{\Delta d}{d_2}\right)_\infty$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{N}^+ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{Br(p)} \\ \\ \text{N}^-\text{CN} \end{array}$	Dioxan	25.0 ⁰	65.7	1.38
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{N}^+ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{Br(p)} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	Dioxan	25.0 ⁰	15.7	1.00

Bei gleichen äusseren Bedingungen wurde das Dipolmoment des C-Biphenylen-N-(4-brom-phenyl)-nitrons zu $\mu = 3.18$ D gemessen.

Die durch das geringe Eigenmoment des Dioxans und durch die abschätzbaren Molrefraktionswerte bedingten Fehler verfälschen die Ergebnisse nur geringfügig. So beobachtete E.P.LINTON²² für die polaren Aminoxyde höchstens dreiprozentige Abweichungen zwischen den in Benzol und Dioxan gemessenen Dipolmomenten. Selbst eine zwanzigprozentige Erhöhung der für XIII angenommenen Molrefraktion R_M ändert das elektrische Moment nur um ein Prozent.

Warum ist das elektrische Moment von XIII so bedeutend grösser als das des Nitrons XXXI, das ja ebenfalls nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbar ist? Normalerweise zeigen 1.3-Dipole eine mehr oder minder starke Ladungskonzentration, wie ein Blick auf die beiden Oktett-Grenzformeln lehrt.



Die vorzügliche Stabilisierung der negativen Ladung im Cyanamidsystem gibt den folgenden Grenzformeln ein hohes Gewicht, wobei die erhebliche Entfernung des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes zur Grösse des Dipolmomentes beiträgt.



b) Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine setzen sich aus drei intensiven Absorptionsbanden zusammen, wie aus Abb. 1 für XII, XVI und XIX ersichtlich ist.

Das starke Absorptionsmaximum im Blauen bzw. Blaugrünen bedingt die kräftige gelborange Farbe obiger Azomethinimine. Die Bande beruht wahrscheinlich auf einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung.

Die langwellige Absorption ist eine Folge der fließenden Konjugation durch die ganze Molekel. Im isomeren Diaziridin XXIX isoliert dagegen das tetraedrische Kohlenstoffatom die aromatischen Reste vom übrigen Molekülteil; dadurch standen in XII der Biphenylenkern und der Diaziridinring senkrecht zueinander.

Die kurzwellige Absorption der Verbindungen XII, XVI und XIX wird durch die Phenylgruppen hervorgerufen und stellt die bathochrom verschobene α - (um $48 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und p-Bande ⁵⁴ ($34\text{-}40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) dar. Ihre starke Rotverschiebung gegenüber isolierten Aromaten zeigt ebenfalls hohe Resonanz in XII, XVI u. XIX auf. Beachtenswert ist das Ausmass der bathochromen Verschiebung der p-Bande beim Übergang von C-Diphenyl-(XVI) in C-Di-(4-methoxy-phenyl) (XIX) azomethinimin, die $4.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ oder 31.4 mμ beträgt. Zwischen Diphenylmethan ⁴⁸ und dem

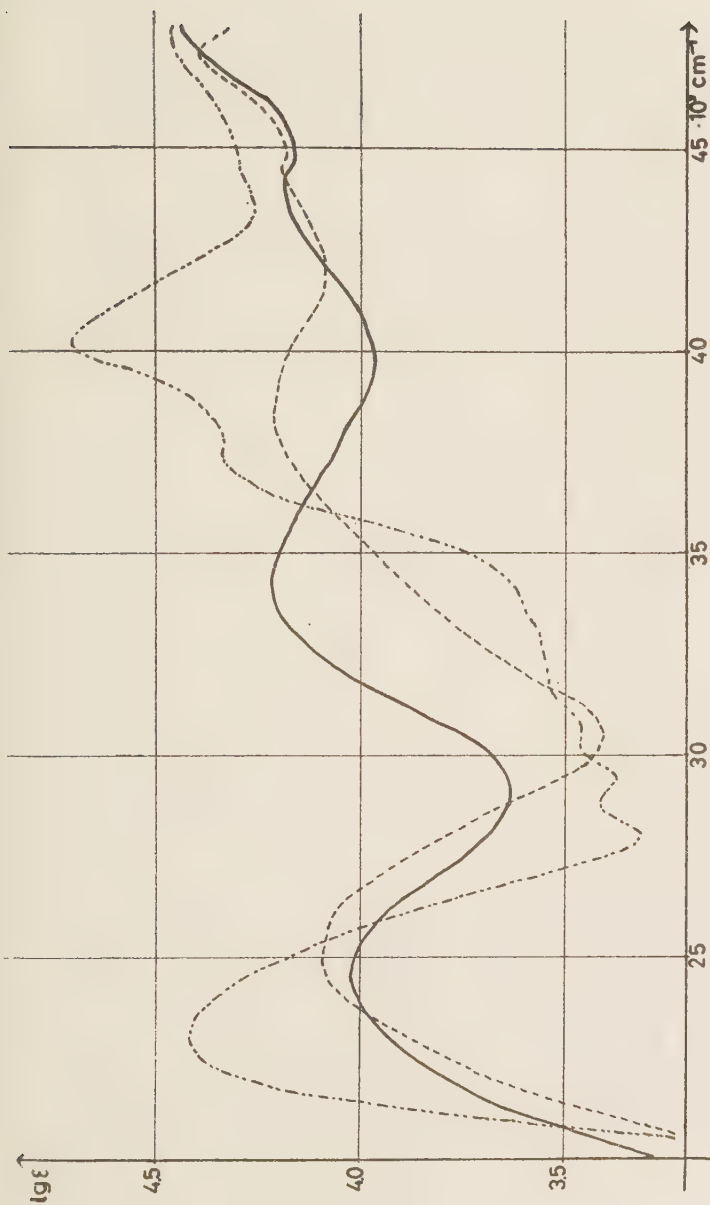


Abb. 1: UV-Absorption in Dioxan:

- - - - C-Biphenylen- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimin (XII)
- C-Di-(4-methoxy-phenyl)- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimin (XIX)
- - - - C-Diphenyl- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimin (XVI)

Di-(4-methoxy-phenyl)-methan⁴⁹ wurde dagegen nur eine bathochrome Bandenversetzung von 12 m μ oder $2.35 \cdot 10^3$ cm⁻¹ (Tabelle 4) festgestellt. Die p-Bande im Anisol ist gegenüber der von Benzol um 19 m μ ⁵⁰ bathochrom verlagert; dies stellt zugleich die maximale Verschiebung durch isolierte Methoxygruppen dar. Bei konjugativ miteinander verbundenen Methoxygruppen überschreitet der bathochrome Shift den 20 m μ -Wert sehr wohl. Die p-Bande des 4.4'-Dimethoxy-benzophenons liegt 40 m μ langwelliger als die des Benzophenons⁵¹. Der 31.4 m μ betragende Frequenzunterschied der p-Banden von XVI und XIX beweist somit ebenfalls, dass die beiden aromatischen Reste über ein resonanzerhaltendes, sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom verbunden sind, wie es einzig für die Azomethinimin-Struktur zutrifft.

Tabelle 4

Substanz	arom. p-Bande m μ 10 ³ [cm ⁻¹]		Bathochrome Verschiebung durch die Methoxy-Gruppe $\Delta\lambda_{\max}$ $\bar{\nu}_{\max} \cdot 10^3$ [cm ⁻¹]	
Diphenylmethan	220	45.45	12	2.35
4.4'-Dianisylmethan	232 ^a	43.1		
Benzophenon	253 ^b	39.5	40	5.35
4.4-Dianisylketon	293 ^b	34.15		

a: in Propanol, b: in Äthanol

Für die Verbindungen XII bis XIX ist im Falle einer Betainstruktur eine in Bandenzahl und Intensität ähnliche Lichtabsorption wie bei aromatischen Nitronen zu fordern. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, besitzen die Nitrone XXX und XXXI tatsächlich in Habitus und Extinktion den Verbindungen XVI und XIII sehr ähnliche Elektronenspektren. Erwartungsgemäss treten hier die dem Gesamt- π -System zugeordneten Banden der Nitrone XXXI und XXX um 5 bzw. $6.5 \cdot 10^3$ cm⁻¹ kurzwelliger auf, da die Elektronendelokalisierung auf ein kürzeres Molekül beschränkt ist und der Sauerstoff eine geringere Polarisierbarkeit als der Stickstoff aufweist.

Der Lösungsmiteleinfluss auf das Elektronenspektrum des C-Biphenylen-N $^{\alpha}$ -(4-chlor-phenyl)-N $^{\beta}$ -cyan-azomethinimin XII erwies sich bei 25⁰ als gering. Wie aus Tabelle 5 und Abb. 3 ersichtlich ist, zeigt die langwellige Azomethinimin-Bande

keine klar erkennbare Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Die kleinen unregelmässigen Effekte an den Hauptbanden scheinen mir ein Argument gegen das Vorliegen eines mobilen Gleichgewichtes zwischen einer Diaziridin- und einer Betainform zu sein. Es ist unwahrscheinlich, dass sich die Einflüsse unterschiedlich polarer Medien auf Grund- und Anregungszustände der Isomeren stets kompensieren.

Tabelle 5

Lösungs- mittel	Di- elektrizitäts- konstante	Absorptionsmaxima (25°C)					
		$\bar{\nu}$ 10 ³ /cm	log ϵ	$\bar{\nu}$ 10 ³ /cm	log ϵ	$\bar{\nu}$ 10 ³ /cm	log ϵ
Benzol	2.2	-	-	-	-	22.95	4.390
Dioxan	2.2	40.14	4.711	37.85	4.368 ^S	23.30	4.408
Essigsäure- äthylester	5.1	40.30	4.642	38.25	4.362 ^S	23.35	4.414
Chloroform	4.8	40.23	4.637	37.75	4.428	23.15	4.433
Äthanol	25	40.92	4.612	38.00	4.380	23.60	4.428
Acetonitril	37	40.75	4.643	-	-	23.45	4.403
Dimethyl- formamid	38	-	-	-	-	23.20	4.420

S = Schulter

c) Schwingungsspektren

Wenn die Reaktionsprodukte aus Aryldiazocyaniden und Diaryldiazomethanen Azomethiniminstruktur besitzen, so müssen ihre Schwingungsspektren zwei Besonderheiten zeigen:

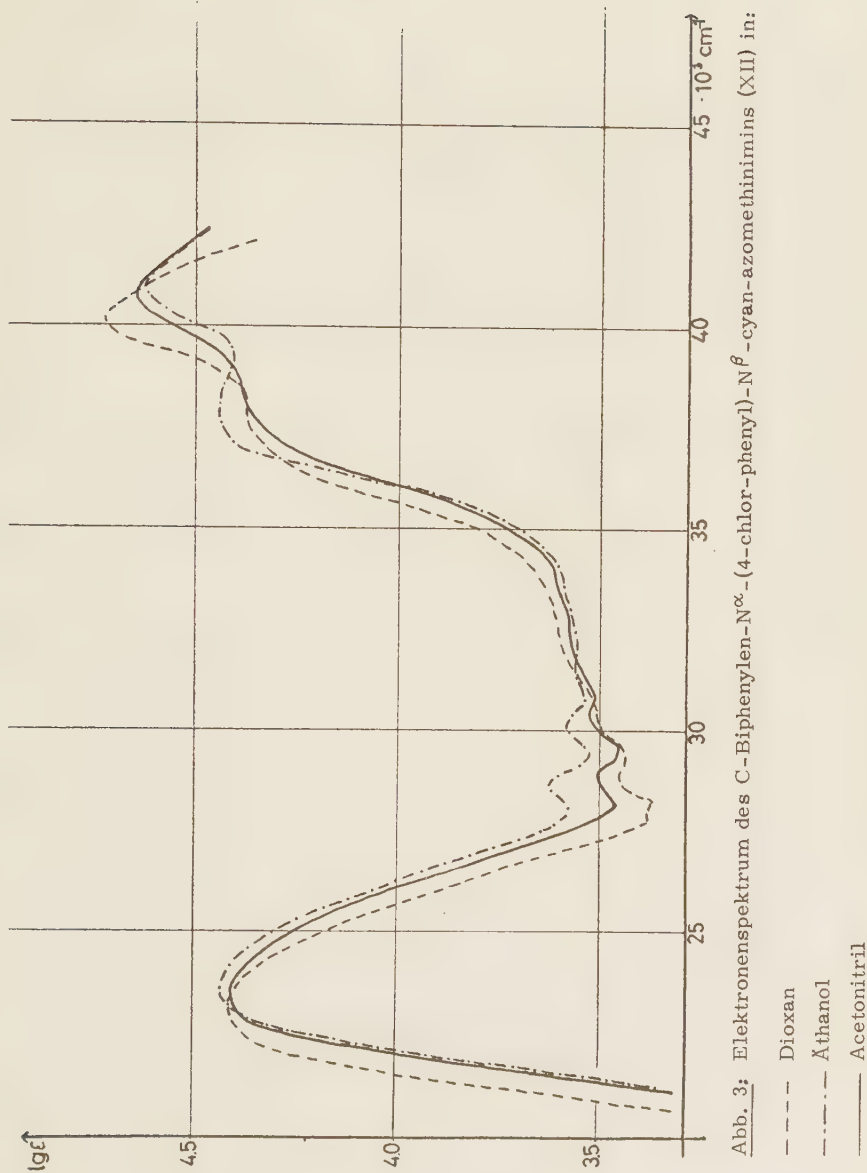
1. Die Nitril-Streckschwingung muss ähnlich langwellig wie die von Cyanamid-Anionen verschoben sein.
2. Die CN-Doppelbindung des Immoniumstickstoffs sollte auftreten.

Abb. 4 zeigt das Schwingungsspektrum (KBr-Pressling) des C-Biphenylen-N ^{α} -(4-chlor-phenyl)-N ^{β} -cyan-azomethinimins XII, Tabelle 6 enthält einige Schwingungsbanden der Verbindungen XII-XIX.



Abb. 2: UV-Absorption in Dioxan:

- - - - - Diphenyl-N-phenyl-nitron (XXX)
- C-Diphenyl-N α -(4-chlor-phenyl)-N β -cyan-azomethinimin (XVI)
- · - · - · - Biphenylen-N-(4-brom-phenyl)-nitron (XXXI)
- - - - - C-Biphenylen-N α -(4-brom-phenyl)-N β -cyan-azomethinimin (XIII)



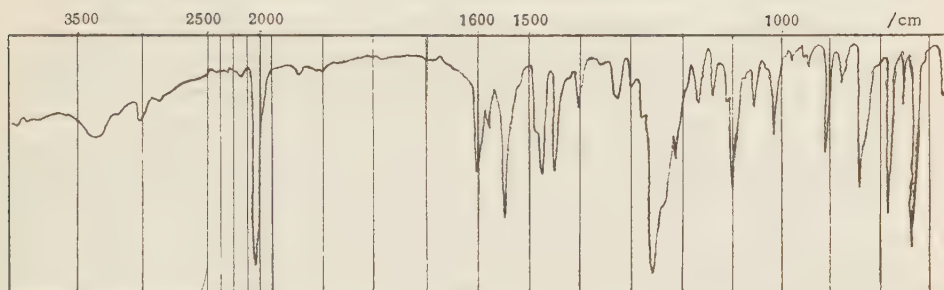


Abb. 4: IR-Spektrum des C-Biphenylen- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimins(XII) (KBr-Pressling)

Tabelle 6

Azomethinimin	Valenzschwingungen [cm^{-1}]			
	Nitrilgruppe	aromatische Doppelbindung	Immoniumgruppe	Nitrogruppe
XII	2118 st.	1605 st. 1580 m. 1473 st.	1548 s.st.	
XIV	2132 s.st.	1602 st. 1569 schw.	1545 st.	
XV	2150 st.	1610 1603 schw. 1483 schw.	1559 m.	1537 st.
XVI	2128 st.	1608 1490 st.	1537 m.	
XIX	2136	1605 st. 1576 s.schw. 1483 schw.	1516 st.	

s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittelstark, schw. = schwach,
s.schw. = sehr schwach.

Die CN-Dreifachbindung isolierter Nitrile absorbiert in der Regel zwischen 2245 und 2250/cm⁵². Diese Bande erfährt bei α , β -ungesättigten Nitrilen, Cyanamiden und Abkömmlingen der Cyansäure, also bei elektronischer Konjugation eine Rotverschiebung bis zu 2200/cm. Die Nitrilschwingungen von Phenylcyanamid und 4-Nitrophenylcyanamid finden sich bei 2212 bzw. 2211/cm (Tabelle 7). Die Nitrilabsorption der Verbindungen XII-XIX liegt bei noch erheblich niedrigeren Frequenzen, was für höheren partiellen Doppelbindungscharakter der CN-Bindung spricht. Erst in den Cyanamid-Anionen, etwa in den Natriumsalzen der Aryl-cyanamide, fanden wir Vergleichssubstanzen mit ähnlicher Nitrilbande, was für das Bindungssystem



in den Azomethiniminen spricht (Tab. 7). Die Azomethinimine absorbieren durchschnittlich 30 cm⁻¹ kurzwelliger als die Cyanamid-Natriumsalze. Die Ursache hierfür ist, dass der Stickstoff des Azomethinimins nicht 100proz. einer negativen Ladung, sondern etwas weniger zu tragen hat (Mesomerie des 1.3-Dipols).

Tabelle 7

Cyanamid	Wellenzahl [cm ⁻¹] der Nitrilschwingung im	
	Cyanamid	entspr. Natriumsalz
C ₆ H ₅ -NH-CN	2212	2100
(p)NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH-CN	2211	2120

Die strukturell gesicherten Pyrazolidine, Pyrazoline und Triazolidine, welche aus den Azomethiniminen XII-XIX durch 1.3-Dipolare Addition hervorgehen, weisen übereinstimmend mit den freien Cyanamiden normale Nitrilschwingungen zwischen 2249 und 2200 cm⁻¹ auf, wie es die Löschung der negativen Formalladung am β -Stickstoff fordert.

Die Zuordnung der in Tabelle 6, Spalte 4 angegebenen Frequenzen zur Immonium-Streckschwingung gründet sich auf drei Argumente:

1. Bei einigen speziellen Immoniumsalzen konnten Absorptionen bei 1550 cm⁻¹ eindeutig der Immoniumbindung zugeordnet werden.

2. Die Frequenzen entsprechen analogen Banden der Nitrone

3. Die 1550-cm⁻¹-Banden verschwinden bei Reaktionen, in denen die positive Formalladung des Azomethinimins verschwindet.

Der Übergang von einer Schiffbase in das zugehörige Immoniumsalz ist in der aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Reihe erwartungsgemäss mit einer kurzwelligen Verschiebung der Azomethin-Streckschwingung gekoppelt. N.S. LEONARD²³ empfahl diesen Frequenzsprung sogar als spezifischen Nachweis für Immoniumgruppen bei der Salzbildung von Enaminen. Demgegenüber absorbieren die Immoniumbindungen in Nitronen langwelliger als die CN-Doppelbindungen der entsprechenden Schiff-Basen, wie H.KRIMM²⁴ und L.HORNER²⁵ berichten. Diese Rotverschiebung wird allgemein festgestellt, wenn am Kohlenstoff und Stickstoff der Immoniumbindung mesomeriefähige Substituenten gebunden sind, und zwar nimmt ihr Betrag mit der Zahl ungesättigter Reste zu. Die Grenzformeln b und c erhalten dann bedeutenderen Anteil am Grundzustand des Systems.

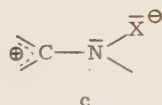
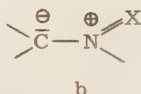
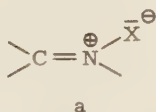


Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung einiger in der Literatur beschriebenen langwelligen Immoniumschwingungen.

Die Nitrone besitzen im semipolaren Sauerstoff einen im Sinne der Grenzformel b elektronenspendenden Rest X. Erwartungsgemäss absorbiert ihre Immoniumgruppe nicht oberhalb 1600 cm⁻¹, sondern z.B. beim Diphenyl- (XXXII) Triphenyl- (XXX) und C-Biphenylen-N-(4-brom-phenyl)-nitron (XXXI) bei 1545, 1508 und 1534 cm⁻¹. Diese Zuordnung lässt sich überzeugend damit belegen, dass in allen aus XXXII hergestellten Oxazolidinen die 1545 cm⁻¹-Extinktion nicht mehr auftritt (Abb. 5).

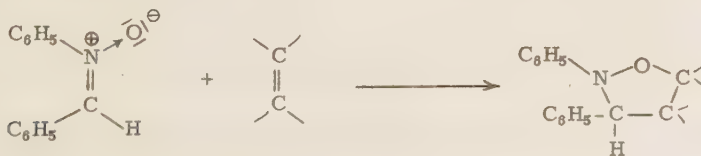
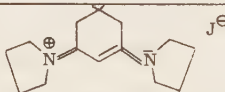
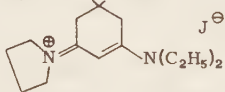


Tabelle 8

Verbindungen	$\text{>C=N<} [\text{cm}^{-1}]$	Literatur	
$\begin{array}{ccc} & \text{R}_1 & \text{R}_2 \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}^+-\text{R}_3 \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{R}_1 & \text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{R}_1 & \text{R}_2 & \text{R}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{=N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1580 1562 ca. 1510	(26)
  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{J}^-$	1545 1568 1587	(23a)	

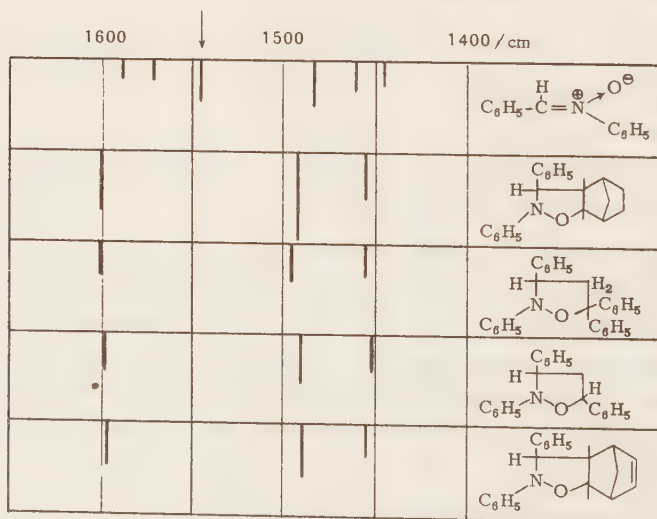
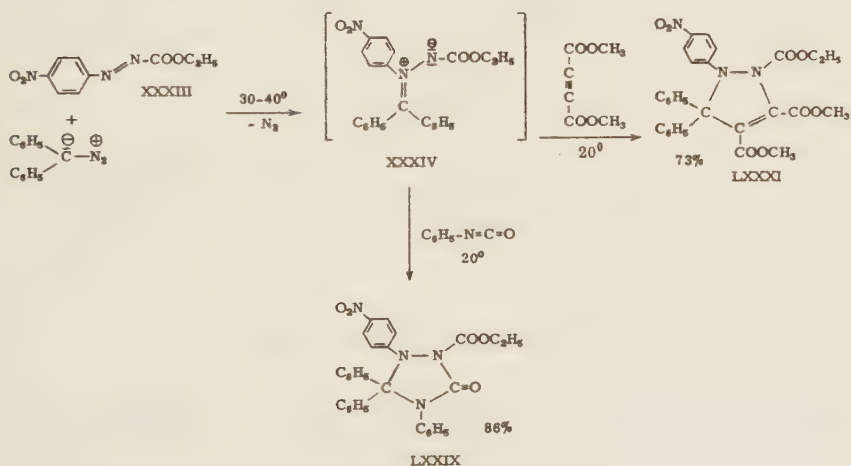


Abb. 5: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (KBr-Pressling) des Diphenylnitrons XXXII und einiger 1,3-Addukte (Strichdiagramm)

Analog verschwinden nun auch erwartungsgemäss die niederfrequenten Immonium-banden der Azomethinimine XII-XIX bei der 1,3-Addition.

B. C-Diphenyl-N^α-(4-nitro-phenyl)-N^β-carbäthoxy-azomethinimin

Ein Ersatz des Aryldiazocyanids in der Azomethinimin-Synthese (2) durch Aryldiazo-carbonsäureester ist nur beschränkt möglich. 4-Nitrobenzol-azocarbonsäure-äthylester XXXIII reagiert in absolutem Benzol bei 30-40° mit Diphenyldiazomethan unter Stickstoffentbindung zu einer roten Lösung von C-Diphenyl-N^α-(4-nitro-phenyl)-N^β-carbäthoxy-azomethinimin XXXIV, das mit Phenylisocyanat und Acetylendicarbonsäure-dimethylester durch 1,3-Dipolare Addition abgefangen wurde.



Die Isolierung des reinen XXXIV gelang nicht. Die Schwingungsspektren der erhaltenen gelbroten Rohprodukte (Schmp. 121-130° u. Zers.) legten Gemische von XXXIV und 4-Nitrobenzol-hydrazocarbonsäure-äthylester nahe. Letztere Verbindung wurde auch bei der Aufarbeitung in 87% Ausbeute isoliert und identifiziert.

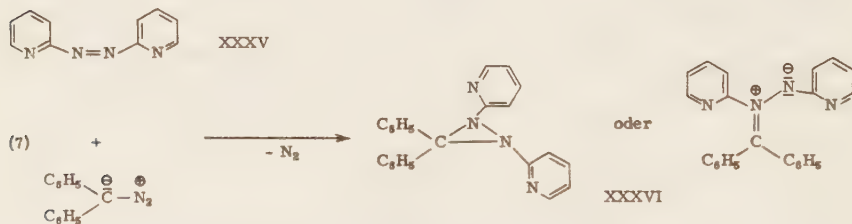
In der gesteigerten Hydrolyseempfindlichkeit von XXXIV drückt sich das geringere Stabilisierungsvermögen der Carbäthoxygruppe für die negative Ladung aus.

Die N^β -cyan-azomethinimine XII-XIX werden dagegen erst in saurem Medium gespalten (s. II, 2).

Diazofluoren reagierte mit dem 4-Nitrobenzol-azocarbonsäure-äthylester XXXIII bei 60-70° unter quantitativer Stickstofffreisetzung; das harzige Produkt war nicht kristallisationsbereit.

C. Das Azomethinin von COLONNA

M.COLONNA und E.RISALITTI ²⁷ formulierten 1959 das rote Reaktionsprodukt aus 2,2'-Azopyridin XXXV und Diphenyldiazomethan als C-Diphenyl- N^α , N^β -bis-(α -pyridyl)-diaziridin XXXVI.



Der unzureichende Strukturbeweis, nämlich die Hydrolyse von XXXVI zu 2,2'-Hydrazopyridin und Benzophenon, schliesst die isomere Azomethinin-Formel nicht aus.

Ich hoffte, anhand der Elektronen- und Schwingungsspektren einen genaueren Einblick in die Struktur von XXXVI zu gewinnen.

Bei der Nacharbeitung zeigte sich, dass in der angegebenen Reaktionszeit von 30 Minuten nur ein Bruchteil der theoretischen Stickstoffmenge freigesetzt wird. Erst nach 13.5stündigem Kochen in absolutem Benzol ist die Gasentwicklung mit 89% d.Th. abgeschlossen; man isoliert neben wenig Benzophenonazin 53% XXXVI in Form roter Prismen.

Möglicherweise besitzt XXXVI ebenfalls Azomethinin-Struktur, da sein Elektronenspektrum dem der Azomethinimine XII, XVI und XIX ähnlich ist. So besteht es aus bathochrom verschobenen aromatischen α - und p-Absorptionen um $48 \cdot 10^3$ und bei $33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon_{\max} = 4.2485$), die auf konjugierte aromatische Kerne hinweisen und aus einer breiten Doppelbande im sichtbaren Wellenbereich

bei $22.2 \cdot 10^3$ ($\log \epsilon_{\max} = 3.4281$) und $21.25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon_{\max} = 3.4099$). Ausserdem weist das Schwingungsspektrum von XXXVI bei 1563 cm^{-1} eine kräftige Bande auf, die wohl von einer Immonium-Streckschwingung herrührt. Ihre Zuordnung ist durch die Absorptionen des Pyridinkernes bei $1600\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ ⁵² und das Fehlen von Vergleichsmöglichkeiten mit Adduktspektren erschwert.

XXXVI war bisher keiner 1.3-Dipolaren Addition zugänglich. Mit Acetylendi-carbonsäure-dimethylester trat bei 70° Verharzung ein. Phenylisocyanat reagiert bei 25° nicht. Nach zehn- bzw. vierzehntägiger Einwirkung von Phenyl-acetylen bzw. Phenylsenföl auf XXXVI bei 70° wurden aus der roten Reaktionslösung 90 bzw. 58% Azomethinimin zurückgewonnen. Die Additionsträgheit kann durch Temperaturerhöhung nicht überwunden werden: Nach zehnstündigem Erhitzen mit Fumarsäure-dimethylester in Brombenzol auf $110\text{-}120^\circ$ wurden aus der dunklen Lösung nur 58% Azomethinimin zurückerhalten.

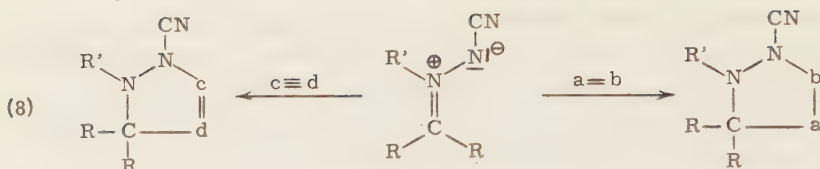
XXXVI verdankt also seinen beiden α -Pyridyl-Resten eine dem C-Biphenylen- N^α -(4-chlor-phenyl)- N^β -cyan-azomethinimin XII überlegene Stabilität. Sie findet ihren qualitativen Ausdruck in der langwelligeren elektronischen Absorption ($\lambda_{\max} = 0.8 - 1.75 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

III. 1.3-Dipolare Additionen der Azomethinimine

Die hohe Befähigung der Azomethinimine zur 1.3-Dipolaren Addition zeigten R.HUISGEN und Mitarb. ^{7a} mit etwa 300 kristallinen Addukten der N-Arylamino-3.4-dihydro-isochinolin-Reihe auf. Auch die vorstehend beschriebenen, nach (2) und (6) zugänglichen Azomethinimine treten in Cycloadditionen ein.

A. C-Diaryl- N^α -aryl- N^β -cyan-azomethinimine

Die stabilen Azomethinimine XII-XIX sind befähigt, bei 20° oder höherer Temperatur mit Alkenen, Alkinen und einigen aktiven Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen gemäss (8) zu farblosen bis gelben 1:1-Addukten zu reagieren. Deren Konstitution folgt aus spektralen Befunden und Abbaureaktionen. Bei den thermolabilen Azomethinimininen XVI und XIX können Additionen nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Hohe Ausbeuten und grosse Kristallisationsneigung der Addukte lassen daran denken, die Azomethinimine zur Identifizierung flüssiger Olefine und Acetylene heranzuziehen.



Mit Carbonylverbindungen, Schwefelkohlenstoff, Benzonitril und Benzalanilin wurden keine 1,3-Addukte erhalten.

1. Addition an Alkene

a) Reaktionsbedingungen und Addukte

Im allgemeinen wurde das Azomethinimin mit einem Dipolarophilenüberschuss in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels bei 70-90° umgesetzt. Das schwer-lösliche 1,3-System ging mit ablaufender Addition langsam in Lösung, wodurch deren Fortschreiten leicht zu überblicken war. Das Ende der Reaktion war auch am Verschwinden der 434 mμ-Absorption erkennbar. Temperaturen oberhalb 100° führten zu Nebenreaktionen und wurden daher vermieden. Als Lösungsmittel bewährten sich aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Chlorbenzol; unter Stickstoffatmosphäre, die im Hinblick auf die z.T. sehr lange Versuchsdauer empfehlenswert ist, lässt sich auch Dioxan benutzen. Als Modells-substanz diente vornehmlich das bequem zugängliche XII.

Bei den Alken-Addukten der Tabelle 9 handelt es sich um Pyrazolidine, wie Analysendaten, Molekulargewichtsbestimmung, Elektronen- und Schwingungs-spektren (s. III, A 1 b) sowie Abbaureaktionen (s. III, A 1 c) beweisen. Mit Ausnahme des gelben, eine Nitrogruppe enthaltenden Adduktes XLIV sind die erhaltenen Verbindungen der Tab. 9 farblos; alle zeichnen sich durch beachtliche Kristallisationsneigung aus. Das C-Biphenyl-N^α-(4-nitro-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin XV steht im Additionsvermögen nicht hinter der 4-Chlorverbin-dung zurück. Mit Styrol in Chlorbenzol vereinigte es sich bei 24stdg. Erhitzen auf 80° zu 89% des gelben Addukts LII.

Das Norbornennitril-Addukt XL wurde nicht analysenrein erhalten. Auch ihm ist jedoch aufgrund seines Schwingungsspektrums mit Sicherheit Pyrazolidin-Struk-tur zuzuschreiben.

Die Vereinigung des Azomethinimins mit dem Alken verläuft stereospezifisch: Jedes Dipolarophil ergab nur ein Reaktionsprodukt, was besonders im Falle des

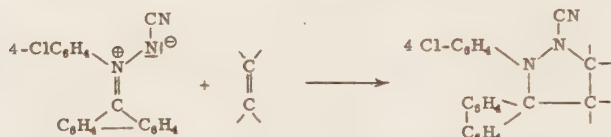
Dicyclopentadiens überrascht. Ein richtender Einfluss der Doppelbindung des angegliederten Cyclopentenringes auf die Addition ist schwer verständlich, so dass hier eine mögliche Isomorphie beider Doppelbindungsisomere im Kristall erwogen werden muss. Im Falle des Isomerenpaares Fumarsäure- und Maleinsäuredimethylester fand sich das cis-Prinzip streng erfüllt: Während aus Fumarester 82% farblose Nadeln XLV mit Schmp. 142-143° (u.Zers.) entstehen, schmilzt das isomere Maleinester-Addukt (farblose Tafeln) XLVI (93%) bei 176-177° (u.Zers.). Diese Befunde, denen gleiche in der Reihe der Alkine und Heteromehrfachbindungen entsprechen, deuten darauf hin, dass die neuen Bindungen synchron entstehen und dass der Unterschied der freien Aktivierungsenergie $\Delta F^\ddagger$ für die beiden möglichen Additionsrichtungen eines Dipolarophils hier erheblich ist. Im Übergangskomplex üben also sterische und elektronische Faktoren einen hohen richtenden Einfluss aus.

Bei Temperaturen unter 50° verläuft die Alken-Addition an die C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine langsam. Deshalb wurden nur die thermostabilen C-Biphenyl-Verbindungen erfolgreich in Pyrazolidine übergeführt. Bei den C-Diphenyl-azomethinimininen traten bei den notwendigen Temperaturen erwartungsgemäss Isomerisierungs- und Zersetzungsreaktionen in den Vordergrund. Z.B. ergab XVI mit Acrylsäure-äthylester bei 75° 34% "Sekundärprodukt" (XXV) und nur ca. 10% 1.3-Addukt, das infrarotspektroskopisch nachgewiesen wurde, dessen chromatographische Isolierung aus dem Reaktionsharz jedoch nur in bescheidener Menge gelang. Bei einem entsprechenden Additionsversuch mit Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) war neben 48% "Sekundärprodukt" (XXV) spektroskopisch kein 1.3-Addukt nachweisbar.

Die in Tabelle 9, Spalte 4 angegebenen Versuchszeiten dürfen nur begrenzt als eine qualitative Aktivitätsskala der Dipolarophilen angesehen werden, da die molare Konzentration des Dipolarophils variiert und zahlreiche Versuche über Nacht durchgeführt wurden. Anhand des Versuchsmaterials lässt sich eine Aktivitätsreihe der Alkene gegenüber XII aufstellen, die derjenigen vieler anderer 1.3-Dipole entspricht:



Tabelle 9 Addition des C-Biphenylen- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimins an Olefine



Dipolarophil	Lösungs- mittel	Reakt.- temp.	Stdn.	Addukte		Formel Nr.
				Ausbeute %	Schmp. (Zers.)	
Dicyclopentadien	-	170°	3	33	216-218°	XXXVII
	-	80°	12	55		
Bicyclo[2.2.1] heptadien-(2.5)	Chlorbenzol	70°	25	95	187°	XXXVIII
Bicyclo[2.2.1] hepten-(2)	-	70°	10	94	188-189°	XXXIX
Bicyclo[2.2.1]hep- ten-(2)-nitril-(5)	-	70°	70	91	198-201°	XL
Styrol	-	70°	13	92	183-184°	XLI
Acrylnitril	Chlorbenzol	80°	4.5	83	176°	XLII
Acrylester	Chlorbenzol	80-85°	6	85	124.5-125°	XLIII
4-Nitrozimtsäure- äthylester	Chlorbenzol	90-95°	10	40	156-158°	XLIV
Fumarsäure- dimethylester	Chlorbenzol	60-65°	40	82	142-143°	XLV
Maleinsäure- dimethylester	Chlorbenzol	80°	7	93	176-177°	XLVI
Vinylacetat	Benzol	70°	30	96	210-211°	XLVII
Allylalkohol	-	70°	60	26	228-229°	XLVIII
Cyclopenten	Chlorbenzol	85°	100	89	148°	IL
Undecylencarbon- säure-äthylester(1)	Chlorbenzol	80°	55	74	73-74°	L
n-Hepten-(1)	Chlorbenzol	80°	72	84	119-120°	LI

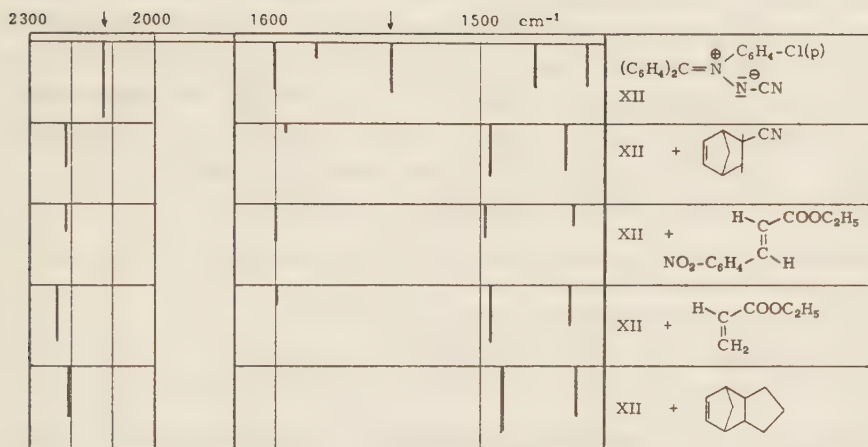


Abb. 8: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (KBr-Pressling) des C-Biphenylen- N^{α} -(4-chlor-phenyl)- N^{β} -cyan-azomethinimin (XII) und einiger Alken-Addukte (Strichdiagramm)

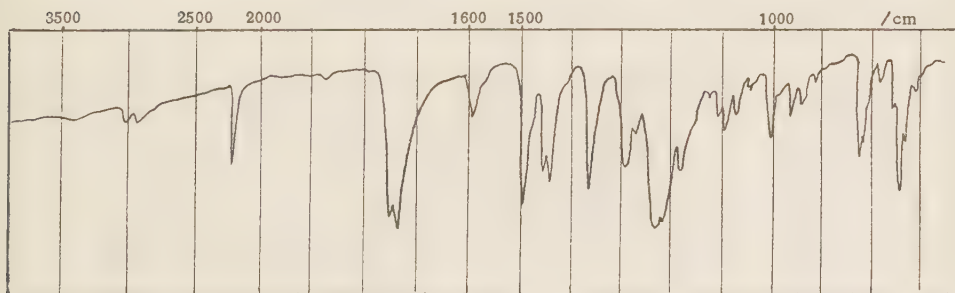


Abb. 7: IR-Spektrum (KBr-Pressling) des Maleinsäure-dimethylester-Adduktes (XLVI)

b) Elektronen- und Schwingungsspektren der Alken-Addukte

Abb. 6 stellt die bei 25° in Dioxan gemessene UV-Absorption der Addukte aus Styrol (XLI) und Maleinsäure-dimethylester (XLVI) der des Azomethinimins XII gegenüber. Dieser Vergleich zeigt die mit der 1,3-Addition verbundene Verminderung des konjugationsfähigen Systems auf. Die langwellige Absorptionsbande des Dipols ist in den Addukten vollständig verschwunden. Seine aromatische p-Bande ($\bar{\nu} = 40,1 \cdot 10^3 / \text{cm}$; $\log \epsilon = 4,71$) taucht hypsochrom verschoben um $45-48 \cdot 10^3 / \text{cm}$ auf, wo isolierte Benzolkerne absorbieren.

Die Schwingungsspektren der Addukte XXXVII-LII zeigen:

1. Normale Nitrilschwingungen bei $2249-2200 \text{ cm}^{-1}$;
2. Fehlen der Alken- und Immonium-Banden
3. Schwingungen der funktionellen Gruppen der Dipolarophilen.

Abb. 7 stellt das IR-Spektrum des Maleinsäure-dimethylester-Adduktes (XLVI) dar. Im Strichdiagramm der Abb. 8 werden die Wellenbereiche $2300-2000 \text{ cm}$ und $1620-1430 \text{ cm}$ für einige Addukte angegeben. Die Frequenzerhöhung der Nitrilschwingung zum Wert normaler Cyanamide sowie das Verschwinden der Immonium-Bande wurde schon auf S. 16-18 gedeutet.

Die Änderungen in den Elektronen- und Schwingungsspektren, die mit der 1,3-Dipolaren Addition an Alkene einhergehen, stützen die Pyrazolidinstruktur der Addukte.

Eine Besonderheit bietet das Allylkohol-Addukt XLVIII.

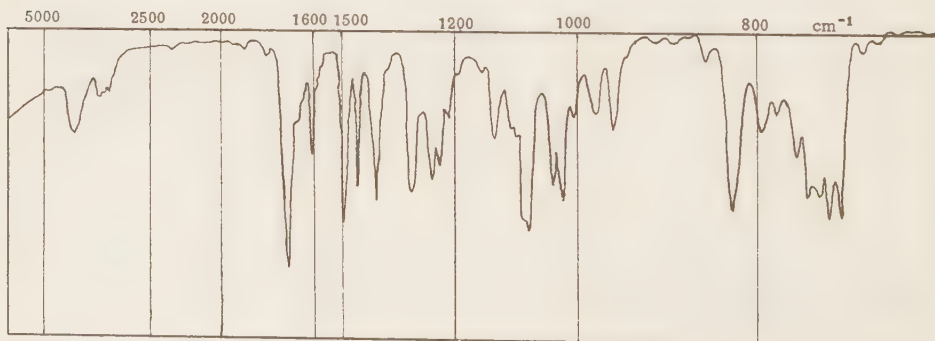


Abb. 9: IR-Spektrum (KBr-Pressling) des Allylkohol-Adduktes (XLVIII)

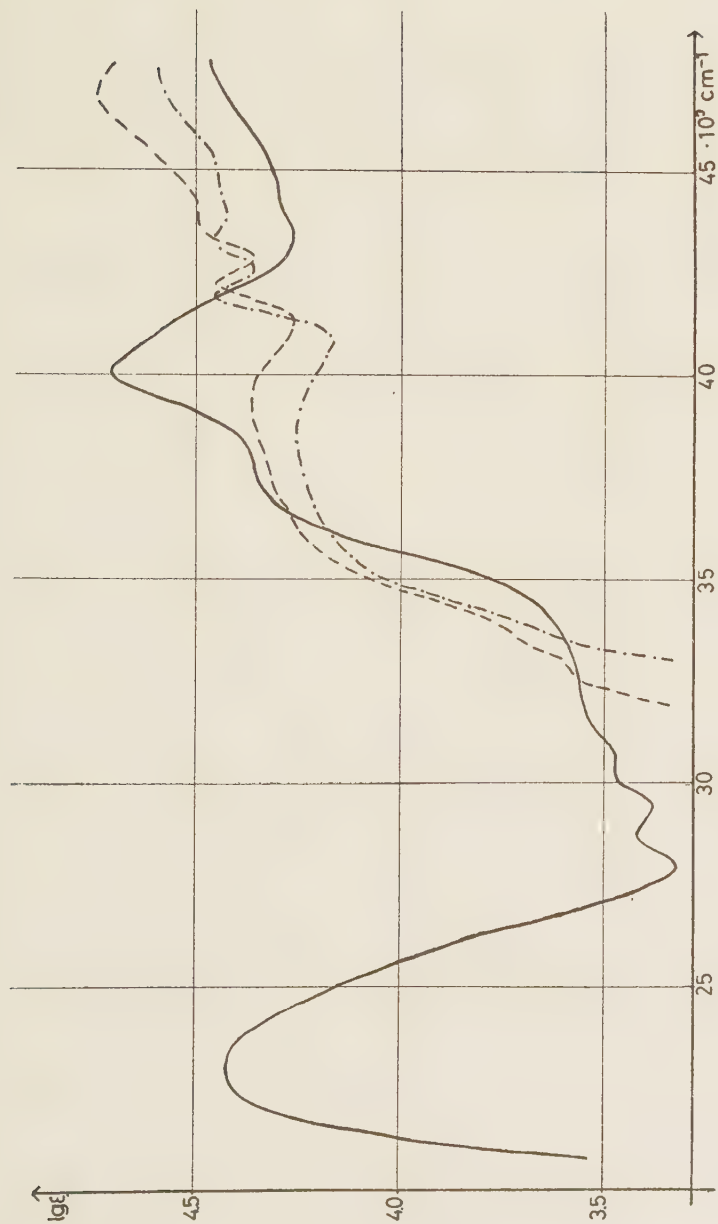


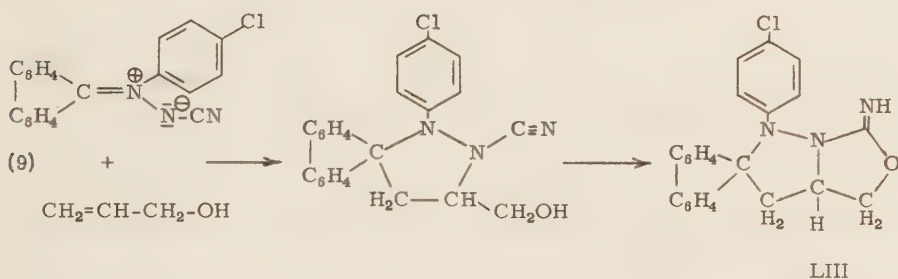
Abb. 6: Elektronenspektren (Dioxan) von:

— C-Biphenylen- N^w -(4-chlor-phenyl)- N^β -cyan-azomethinimin (XII)

- - - 1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3,3-biphenylen-pyrazolidin (XLI)

- · - · 1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3,3-biphenylen-pyrazolidin-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (XLI.VI)

Seinem Infrarotspektrum (Abb. 9) zufolge besitzt es anstelle der Nitrilgruppe eine CN-Doppelbindung (1680/cm) und einen Iminowasserstoff (3325/cm); hier hat sich das alkoholische Hydroxyl an die Nitrilgruppe zum Imino-oxazolidin LIII angelagert:



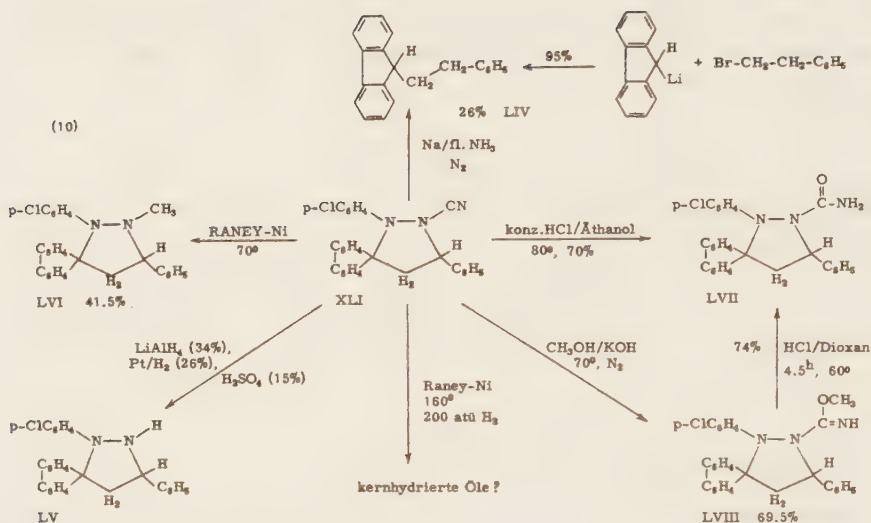
c) Konstitutionsbeweise

Bindungsunsymmetrische Dipolarophile können den 1.3-Dipol prinzipiell in zwei Richtungen aufnehmen, wenngleich meist nur eine dieser Möglichkeiten genutzt wird. Die Klärung der Orientierung ist für das mechanistische Verständnis dieser Cycloaddition bedeutungsvoll. Abgesehen vom Allylalkoholaddukt XLVIII, bei dem die Additionsrichtung aus dem Schwingungsspektrum erkennbar ist, wurde nur für die Styrolverbindung XLI die Orientierung durch Abbau festgelegt.

Hydrierende Spaltung der beiden Benzylamin-Gruppierungen in XLI mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergab 26% 9-[β -Phenyläthyl]-fluoren LIV, das in Schmelzpunkt, Brechungsindex und Schwingungsspektrum mit einem aus 9-Fluorenyllithium und β -Phenyläthylbromid bereiteten Vergleichspräparat identisch war.

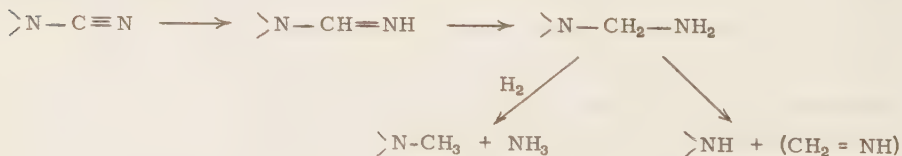
Daneben bildete sich, sogar wenn man unter Stickstoff hydrierte, ein sauerstoffhaltiges, farbloses Öl der näherungsweisen Zusammensetzung $(\text{C}_{6.3}\text{H}_{10}\text{O})_n$. Starke aliphatische CH-Absorption bei 2918 und 2850/cm und eine Carbonylschwingung bei 1723/cm legen eine Estergruppe nahe, da mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin kein Hydrazon erhalten wird. Möglicherweise handelt es sich um ein Autoxydationsprodukt, das sich wohl während der Aufarbeitung bildete.

Mit Lithiumaluminiumhydrid in Dioxan, RANEY-Nickel in Essigester oder mit Palladium in Eisessig/Essigester bei 20° entstand aus dem Styroladdukt XLI das 2-(4-Chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-5-phenyl-pyrazolidin LV in 34, 36 bzw. 26% Ausbeute. Neben der Analyse und dem Infrarotspektrum stützt die schwefel-



saure Hydrolyse des Styroladduktes XLI zu 15% des gleichen Produkts die vorgeschlagene Struktur LV. LV liess sich mit Methyljodid nicht methylieren.

Bei höherer Temperatur nimmt die katalytische Hydrierung einen anderen Verlauf. In Gegenwart von RANEY-Nickel in Alkohol bei 70° liessen sich, neben 2% LV, 42% LVI des 1-Methyl-Derivats von LV fassen. Man darf wohl vermuten, dass die Hydrierung zunächst das Methylen-diamin liefert, das in der Kälte in das sek. Amin und ein Formaldehyd-äquivalent zerfällt, in der Hitze aber sogleich der Hydrogenolyse zur N-Methylverbindung unterliegt.



Daneben traten bei allen Hydrierungen ölige, teilweise stickstofffreie Anteile auf, deren IR-Spektren auf Kernhydrierung weisen. Eine Hydrierung mit RANEY-Nickel bei 160° und 200 atm. überführte XLI in ein komplexes aliphatisches Isomeren-gemisch, welches weder destillativ noch chromatographisch aufgetrennt werden konnte.

Lässt man konz. Salzsäure in siedendem Äthanol auf XLI für 10 Stunden einwirken, so entstehen unter Umwandlung der Nitrilgruppe in das Säureamid 70% 1-Carbamoyl-2-(4-chlor-phenyl)-3,3-biphenylen-5-phenyl-pyrazolidin LVII; eine NH-Bande bei 3420/cm und die kräftige Amid-I-Bande bei 1677/cm stützen diese Zuordnung. 25proz. Schwefelsäure bei 120° hydrolysierte XLI bis zur NH-Stufe LV (s. oben).

Bei der Behandlung des Styroladduktes XLI mit 4.5proz. methanolischer Kalilauge in der Siedehitze wird formal 1 Mol Methanol an die Nitrilgruppe zu dem Isosemicarbazid-Abkömmling LVIII angelagert. Alkoholat-katalysierte Alkohol-Additionen an Cyanamide wurden von R.B.Mc.KEE²⁹ studiert. Das zu 69% isolierte Produkt LVIII zeigt im IR keine Nitrilschwingung, dagegen bei 3260 und 1645/cm die Banden der Gruppierung $>C=NH$ sowie bei 1067/cm eine CO-Einfachbindung.

Ein überzeugender Strukturbeweis ist die 74proz. Umwandlung in das Semicarbazid LVII mit heisser Mineralsäure, wie sie bei den entsprechenden Isoharnstoffen und Iminoäthern bekannt ist.

2. Addition von Alkinen

a) Übersicht und Addukte

Auch Alkine vereinigen sich mit C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimininen zu stabilen 1:1-Addukten. Ihre Pyrazolin-Struktur folgt aus Analysendaten, Molekulargewichtsbestimmung, Elektronen- und Schwingungsspektren (III, A 2 b) sowie chemischen Befunden (III, A 2 c). Tabelle 10 enthält die dargestellten Alkin-Addukte; mit Ausnahme von LXI und LXVI (hellgelb) sind die wohlkristallinen (ausgenommen LIX) Verbindungen farblos. Ebenso wie in der Alkenreihe verlieren auch hier die Additionen unsymmetrischer Alkine stereospezifisch (vgl. S. 22).

Die dipolare Aktivität der Alkinbindung ist der der CC-Doppelbindung überlegen. So reagierte der Acetylendicarbonsäure-dimethylester bereits bei 20° glatt mit den Azomethinimininen XII-XIX, wodurch auch die 1.3-Addukte der thermolabilen Verbindungen XVI und XIX erhalten wurden. Nach R.HUISGEN und R.KNORR⁵³ lagert sich das Benz-in bei 45° mit seiner formalen Dreifachbindung an XII an. Der Ablauf der 1.3-Dipolaren Addition wird stark von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Alkins beeinflusst. Acetylen reagiert während 14 Tagen bei 48° unvollständig; die Umsetzung von n-Hexin-(1) ist bei 80° erst nach 8 Tagen beendet. Die beiderseitig mit Phenyl besetzte Dreifachbindung des Tolans benötigt die 25fache Reaktionszeit des Phenylacetylen.

Tabelle 10 Additionen von Alkinen an C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine



Dipolarophil	R	R'	Lösungs- mittel	Reakt.- temp.	Reakt.- zeit	Addukte % Ausbeute	Formel Nr.
Acetylendicarbon- säuredimethylester	(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂ -	4-Chlor- phenyl	Dioxan	10°	3 Stdn.	- Öl	LIX
"	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Dioxan	25°	8 Stdn.	93 98°	LX
"	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Nitro- phenyl	Chlorbenzol	25°	12 Stdn.	92 146-147°	LXI
"	(C ₆ H ₅) ₂	4-Chlor- phenyl	Dioxan	25°	10 Stdn.	87 173-174°	LXII
Propional- dimethylacetal	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Chlorbenzol	75°	10 Stdn.	67 168-169°	XLIII
Phenylacetylen	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Chlorbenzol	75°	10 Stdn.	75 172-173°	LXIV
n-Hexin-(1)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Chlorbenzol	80°	8 Tage	63 116-117°	LXV
Tolan	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Chlorbenzol	80°	10 Tage	51 229-230° (Zers.)	LXVI
Acetylen	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	4-Chlor- phenyl	Chlorbenzol	48°	14 Tage	78 152-153°	LXVII

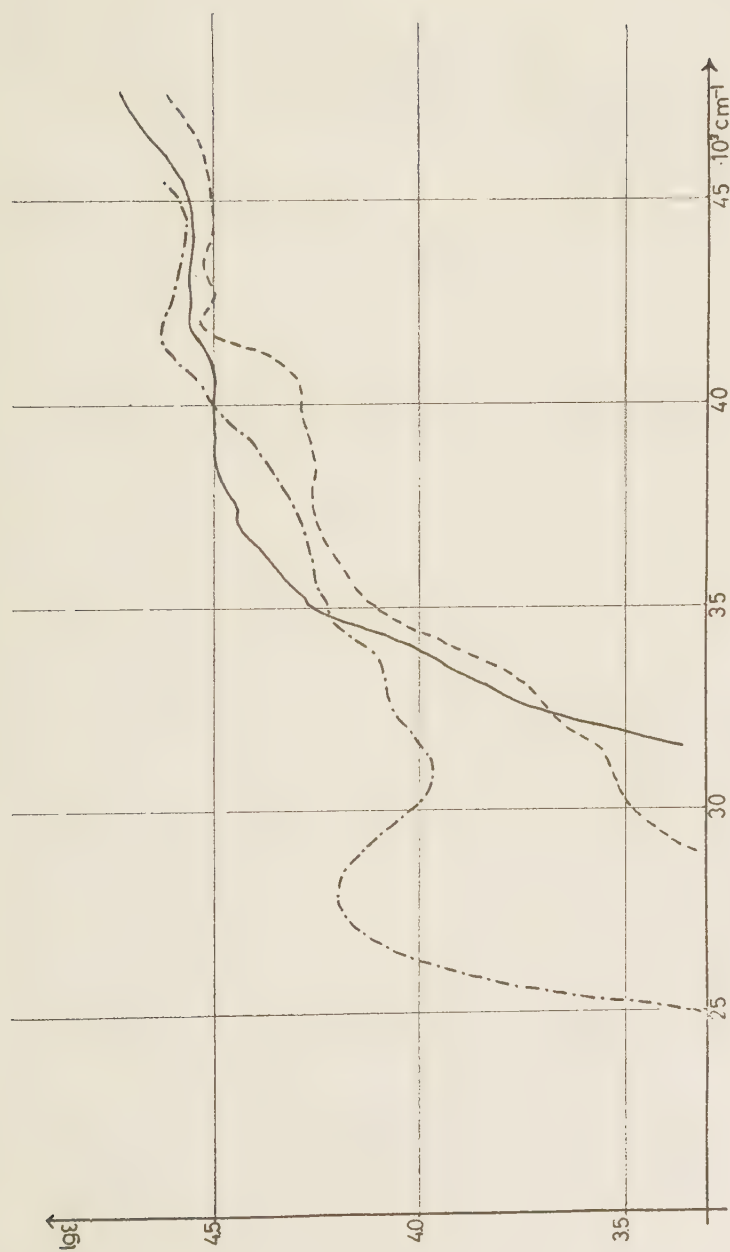


Abb. 10 UV-Absorption in Dioxan:

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-4,5-diphenyl-3,3-biphenyl- Δ^4 -pyrazolin (LXVI)

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3,3-biphenyl- Δ^4 -pyrazolin (LXIV)

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3,3-biphenyl- Δ^4 -pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (LX)

b) Elektronen- und Schwingungsspektren der Alkinaddukte

Die spektralen Befunde gleichen weitgehend denen der Alkenreihe, so dass sie hier nur kurz zusammengefasst seien. In den Elektronenspektren der Verbindungen LX, LXIV und LXVI fehlen die charakteristischen Extinktionen des Azomethinimins XII (vgl. Abb. 10). Die breite Absorption zwischen 35 und $47 \cdot 10^3 / \text{cm}$ ist isolierten Benzolkernen zuzuordnen.

Die in den Addukten enthaltene Gruppierung eines substituierten Vinylcyanamids $>\text{C}=\text{N}^+-\text{CN}$ bewirkt nur in der Tolanverbindung LXVI eine eigene erkennbare Absorption bei $27.7 \cdot 10^3 / \text{cm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}} = 4.20$).

Die Schwingungsspektren der Addukte LIX-LXVII (vgl. Abb. 11) zeigen die normalen Nitrilschwingungen bei 2202 - $2250 / \text{cm}$. Die Absorption der Immoniumgruppe bei $1545 / \text{cm}$ fehlt, dagegen finden sich bei 1650 - $1670 / \text{cm}$ die Banden der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung.

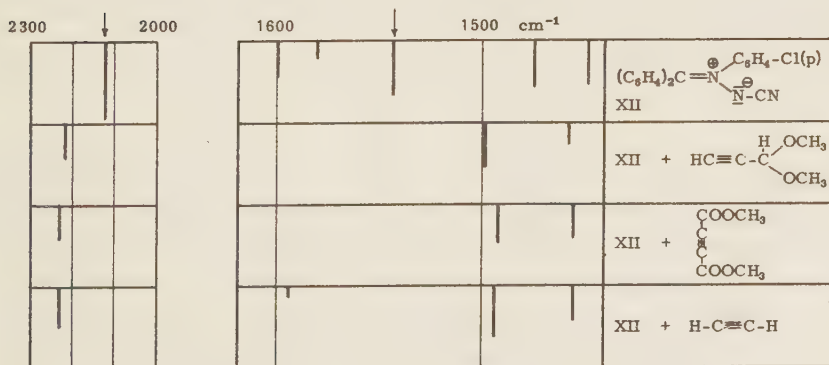
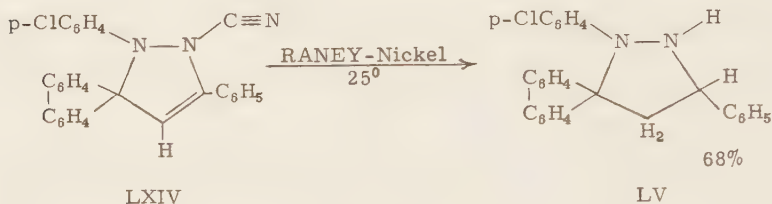


Abb. 11 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (KBr-Pressling) des C-Biphenylen- N^α -(4-chlor-phenyl)- N^β -cyan-Azomethinimins XII und einiger Alkin-Addukte

c) Konstitutionsbeweis für das Phenylacetylen-Addukt

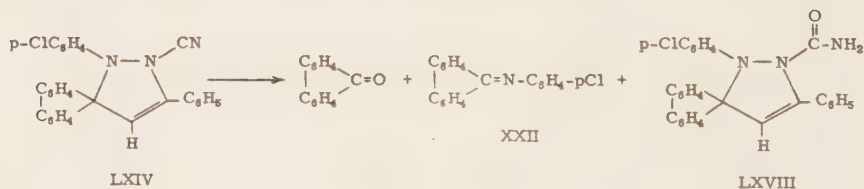
Katalytische Hydrierung mit RANEY-Nickel bei 25° überführte LXIV zu 68% in 2-(4-Chlor-phenyl)-3.3-biphenyl-5-phenyl-pyrazolidin LV. Dieses war in Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem Hydrierungs- und Verseifungsprodukt des Styrol-Addukts XLI identisch.



Die Additionsrichtung des Phenylacetylen entspricht also derjenigen des Styrols.

Das Phenylacetylen-Addukt LXIV liess sich bei Raumtemperatur an seiner Doppelbindung nicht selektiv oxydieren. Die dafür berechnete Menge Kaliumpermanganat baute es durchgreifend zu Fluorenon (28%) und Fluorenon p-chlor-phenyl-imin XXII (12%) ab; ein Teil von LXIV wurde chromatographisch als N-Carbamoyl-Verbindung LXVIII (16%) zurückerhalten.

Zwei Äquivalente Perbenzoesäure überführten LXIV bei 25° in Fluorenon (18.5%), daneben wurden 38% Hydrolyseprodukt LXVIII isoliert.



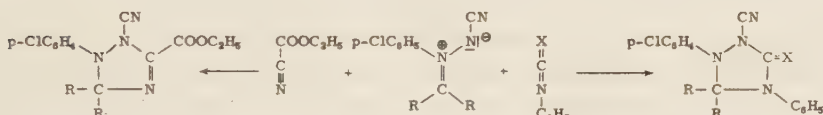
3. 1.3-dipolare Additionen an Heteromehrfachbindungen

a) Reaktionsbedingungen und Addukte

Phenylisocyanat und Phenylsenföl reagierten ebenso glatt wie der Acetylendi-carbonsäure-dimethylester mit den Azomethinimininen. Bereits bei 25° entstanden innerhalb von 20 bis 30 Stunden in einer Gleichgewichtsreaktion farblose 1:1-Addukte. Ihre Struktur ergab sich aus Schwingungsspektren und Abbaureaktionen

(III, 3b). Für das Phenylisocyanataddukt LXIX wurde das Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt.

Tab. 11 Addition von CN-Mehrfachbindungen an C-Diaryl-N^α-[4-chlor-phenyl]-N^β-cyan-azomethinimine



Dipolarophil	R	Lösungs- mittel	Reakt.- temp.	Reakt.- zeit	Addukte Ausbeute %	Schmp. (Zers.)	Formel Nr.
Phenylisocyanat	C ₆ H ₅	-	25°	20 Stdn.	92	172-173°	LXIX
"	C ₆ H ₅	-	25°	20 Stdn.	99	143-144°*	LXX
"	(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂	Dioxan	10°	10 Stdn.	91	147-150°*	LXXI
Phenylsenföl	C ₆ H ₅	-	25°	30 Stdn.	85	183-185°	LXXII
Cyanameisensäure- äthylester	C ₆ H ₅	Chlorbenzol	80°	3.5 Tage	89	154-155°	LXXIII

* Schmp. des Rohproduktes

Die Stabilität von LXIX-LXXII ist geringer als die der Alken- und Alkin-Addukte. Die farblosen Verbindungen zerfallen bereits in kaltem Benzol oder Dioxan teilweise in die Ausgangskomponenten, worauf die Gelbfärbung der Lösungen hinweist. Das Absorptionsmaximum stimmt genau mit der langwelligen Azomethinimin-Bande überein. In siedendem Benzol/Äthanol gelang es, das im Gleichgewicht vorhandene Azomethinimin XII abzufangen: Aus LXIX und LXXII wurde mit Fumarsäure-dimethylester 81 bzw. 36% XLV erhalten. Lassen sich LXIX und LXXII trotz der Rückspaltungstendenz noch rein darstellen, so gelang dies bei LXX und LXXI nicht mehr.

Die Produkte der 1,3-Dipolaren Addition sind nur dann stabil, wenn die Energie der neuen σ -Bindungen den Mesomerieverlust seitens der beiden Komponenten kräftig überkompensiert. Bei der Addition des Azomethinimins an eine CN-Doppelbindung ist der σ -Bindungsgewinn um 10 Kcal geringer als bei derjenigen an eine CC-Doppelbindung.

Benzalanilin addiert sich bei 25° nicht an XII; bei 80° wird ein tiefrotes Harz erhalten. Ebenso verhalten sich Mesoxalsäure-diäthylester und Brenztraubensäure-äthylester. Schwefelkohlenstoff, welcher sich gegenüber anderen 1.3-Dipolen, so den N-Anilino-3.4-dihydro-isochinolin-azomethinimin^{7a} und Nitrilimin^{2e} als aktives Dipolarophil bewährte, reagiert mit XII auch bei 80° im Bombenrohr nicht; nach 4.5wöchigem Erhitzen wurden 63% XII zurückisoliert.

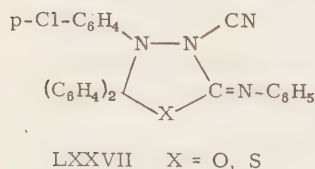
Cynameisensäure-äthylester lagerte sich bei 80° mässig schnell an das Azomethinimin XII zum blassgelben Δ^3 -1.2.4-Triazolin LXXIII an, das zu 89% isoliert wurde. Eine Addition von Benzonitril findet unter diesen Bedingungen nicht statt; nach 4.5wöchigem Erhitzen auf 60-80° wurden aus dem schwarzen Reaktionsharz 23% Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Auch mit Heteromehrfachbindungen bildete sich bei der 1.3-Addition stets ein einheitliches Produkt. Dies deckt sich mit den Erfahrungen an anderen 1.3-Dipolen.

b) Konstitutionsbeweise und Schwingungsspektren

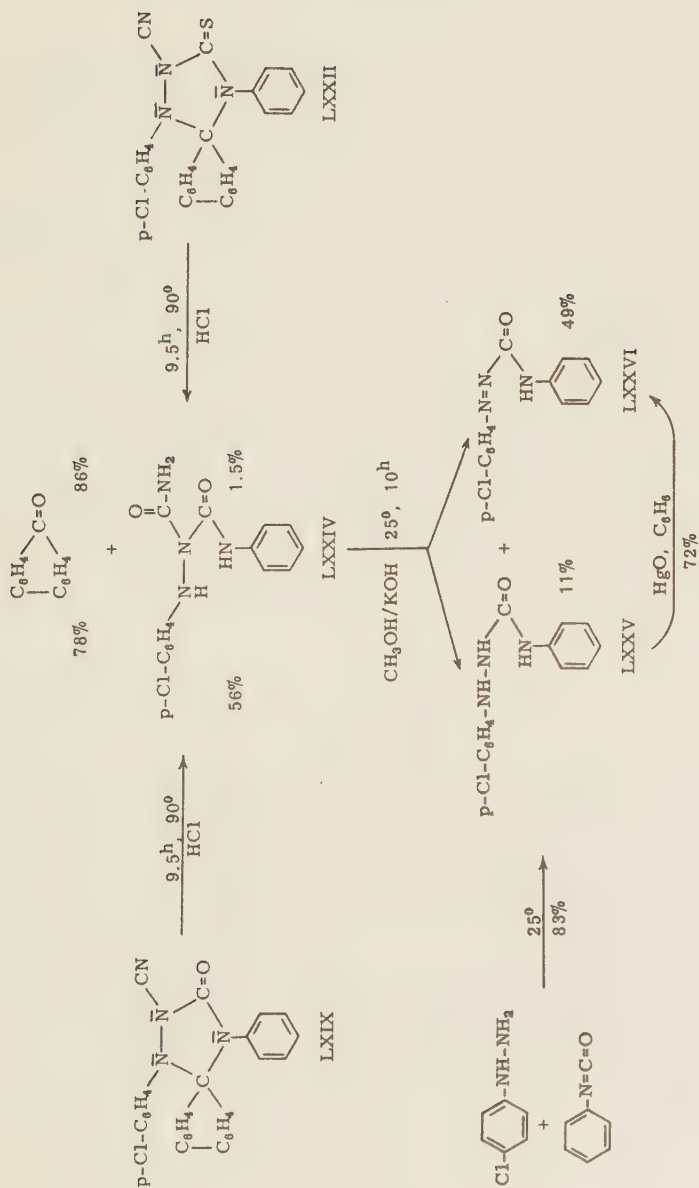
Heisse halbkonzentrierte Salzsäure spaltete das Phenylisocyanat-Addukt LXIX in Fluoren⁹ (78%) und 1-(4-Chlor-phenyl)-2-carbamoyl-4-phenyl-semicarbazid LXXIV (56%). LXXIV unterlag mit methanolischer Kalilauge bei 25° dem weiteren Abbau zu 1-(4-Chlor-phenyl)-4-phenylsemicarbazid LXXV und dessen Oxydationsprodukt 4-Chlor-phenyl-azocarbonsäureanilid (49%) LXXVI. Beide Abbauprodukte waren mit unabhängig bereiteten Vergleichspräparaten identisch.

LXXIV entstand neben 86% Fluoren⁹ in sehr geringer Menge auch bei der Hydrolyse des Phenylsenfö-Adduktes LXXII. Dies ist ein Hinweis, dass beiden Addukten gleichartige Struktur zukommt.



Diese Befunde schliessen isomere Oxa- und Thia-diazolidin-Strukturen LXXVII - durch Anlagerung der C=O- bzw. C=S-Bindung der bifunktionellen Dipolarophilen an das Azomethinimin XII entstanden - für die Verbindungen LXIX und LXXII nicht aus, da diese mit Säure gleichermassen zu LXXIV gespalten würden.

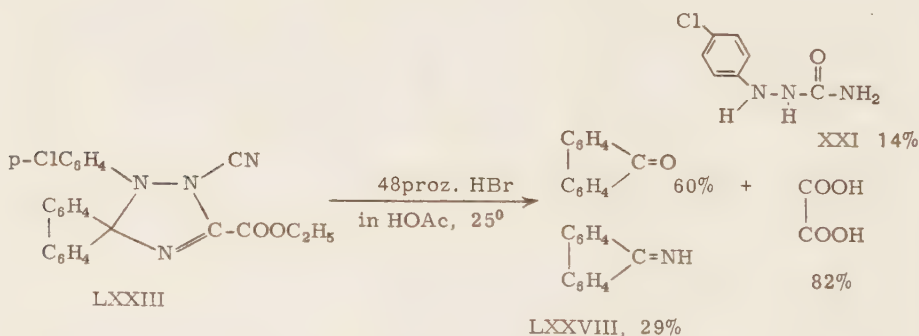
Einen eindeutigen Konstitutionsentscheid ermöglichen die Schwingungsspektren von LXIX und LXXII. So zeigen die Phenylisocyanat-Addukte LXIX-LXXI kräftige Carbonylvalenzschwingungen bei 1750, 1760 bzw. 1775/cm, wie es für cyclische Semicarbazide und Harnstoffe, deren α -Stickstoff einen elektronenanziehenden



Rest trägt, zu erwarten ist ³¹. Diese kurzwelligen Banden sind mit der Absorption phenylkonjugierter CN-Doppelbindungen unvereinbar ⁵².

G.M.ETTLINGER ³² verband mit der CN-Doppelbindung substituierter Isothioharnstoffe eine charakteristische Schwingung bei 1665 - 1590/cm. Damit übereinstimmend absorbiert das nach der Vorschrift von R.FUSCO ⁶² dargestellte 3,5-Diphenyl-2-phenylimino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolidin scharf bei 1612/cm. Im Gegensatz hierzu weist das IR-Spektrum des Phenyl-isothiocyanat-Adduktes LXXII im Doppelbindungsbereich nur die aromatischen Streckschwingungen bei 1600 und 1500/cm auf. LXXII stellt folglich ein 1,2,4-Triazolidin-thion-(3) dar; ob die kräftige Absorption bei 1415/cm der CS-Valenzschwingung zuzuschreiben ist, sei dahingestellt.

Zweitätige Einwirkung von 48proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig auf das Cyanameisensäure-äthylester-Addukt LXXIII führte zu 60% Fluorenon, 82% Oxalsäure, 14% 1-(4-Chlor-phenyl)-semicarbazid XXI und 29% Fluorenon-imin LXXVIII in Form des orangefarbenen Hydrobromids. LXXVIII war mit einem aus Fluorenon und alkoholischem Ammoniak bereiteten Vergleichspräparat ³³ identisch.

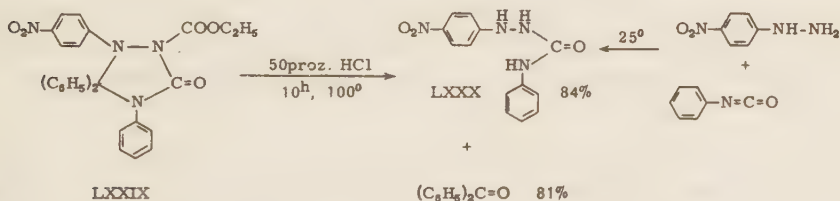


Auch das Schwingungsspektrum steht im Einklang mit der Triazolin-Struktur: Neben der normalen Nitrilabsorption bei 2212/cm enthält es eine Esterbande bei 1727/cm und eine CN-Doppelbindungsschwingung bei 1640/cm.

B. C-Diphenyl-N^α-(4-nitro-phenyl)-N^β-carbäthoxy-azomethinin

Die Empfindlichkeit des Azomethinimins XXXIV liess Isolierungsversuche scheitern. Der Nachweis seiner Existenz in der roten Reaktionslösung aus 4-Nitro-phenyl-azocarbonsäure-äthylester und Diphenyldiazomethan gelang mittels Phenylisocyanat und Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Bei viertägiger Einwirkung des in situ bereiteten XXXIV auf Phenylisocyanat erhielt man 86% des farblosen 1:1-Addukts LXXIX. Es zeichnet sich durch höhere Stabilität als die entsprechenden Addukte LXIX-LXXI aus und lässt sich aus siedendem Benzol ohne Zersetzung umlösen.

Wie LXIX-LXXI weist LXXIX im Infrarotspektrum eine kurzwellige Carbonylvalenzschwingung bei 1782/cm auf. Heisse halbkonzentrierte Salzsäure überführte LXXIX in 84% 1-(4-Nitro-phenyl)-4-phenyl-semicarbazid LXXX, das mit einem authentischen Präparat ³⁴ identisch war. Das zu 81% gebildete Benzophenon wurde als 2.4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert.



Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester entfärbte sich die rote Azomethininlösung innerhalb weniger Minuten unter Selbsterwärmung. Dem zu 73% erhaltenen farblosen Addukt LXXXI wird in Analogie zu LXXIX Pyrazolin-Struktur zugeschrieben. Analyse und Infrarotspektrum, das u.a. zwei Ester-carbonylschwingungen bei 1737 und 1710/cm und eine Kohlenstoffdoppelbindungsbande bei 1620/cm zeigt, entsprechen ihr.

IV. Kinetik und Mechanismus der 1.3-Dipolaren Addition

Im Zuge der 1.3-Dipolaren Addition verschwindet die Absorption des Azomethinimins XII bei $23.0 \cdot 10^3 / \text{cm}$. Die photometrische Messung ihrer Intensitätsabnahme gestattet es, die Kinetik dieser Cycloaddition bequem zu studieren.

Die Umsetzungen des Azomethinimins XII mit Styrol bei 70^0 und mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und Phenylisocyanat bei 25^0 in Brombenzol wurden verfolgt. Die Dipolarophilen wurden in hohem molarem Überschuss eingesetzt, um die pseudoerste Reaktionsordnung zu erhalten. Zur Auswertung der Messreihen diene - das BEERsche Gesetz war für XII streng erfüllt - die Beziehung:

$$2.303 \log \frac{E_o}{E_t} = k_{\psi} t$$

E_o = Extinktion zu Beginn
 E_t = Extinktion zur Zeit t

Abb. 12 zeigt ihre gute Erfüllung für die Addition des Acetylenesters an XII. Die aus den k_{ψ} -Werten bestimmten Konstanten k_2 [l/Mol-sec] sollten von der Konzentration des Dipolarophilen unabhängig sein (Tabelle 12). Worauf das bis zu 15proz. Absinken der k_2 -Werte mit steigender Konzentration des Dipolarophilen zurückgeht, ist unklar. Dass eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, steht ausser Zweifel.

Hier liegt ein weiteres Argument gegen die isomere Diaziridinform vor. Wenn dessen Ringöffnung RG-bestimmend wäre, müsste die Umsetzung der ersten Ordnung folgen, d.h. von der Dipolarophil-Konzentration unabhängig sein. Allerdings wären die Experimentaldaten immer noch mit einem sich sehr schnell einstellenden Gleichgewicht zwischen der ringgeschlossenen und offenkettigen Struktur vereinbar.

Bei der Umsetzung von XII mit Dicyclopentadien ist die photometrische Methode nicht verwendbar. Hier wurden komplexe Beziehungen zwischen $\log E_o/E_t$ und der Zeit festgestellt.

Für die Vereinigung des 1.3-Dipols mit dem Dipolarophil sind zwei verschiedene Mechanismen denkbar: Beim ersten, mit A bezeichneten, wird zunächst eine Bindung vollständig errichtet, bevor sich das intermediäre Zwitterion I zum 1.3-Addukt cyclisiert. Im zweiten (B) schliessen sich die neuen Bindungen gleichzeitig; der Übergangszustand II ist also weitgehend ladungsfrei.

Abb. 12: Kinetik der 1,3-Dipolaren Addition von XII an Acetylendicarbonsäure-
 dimethylester in Brombenzol bei 25°

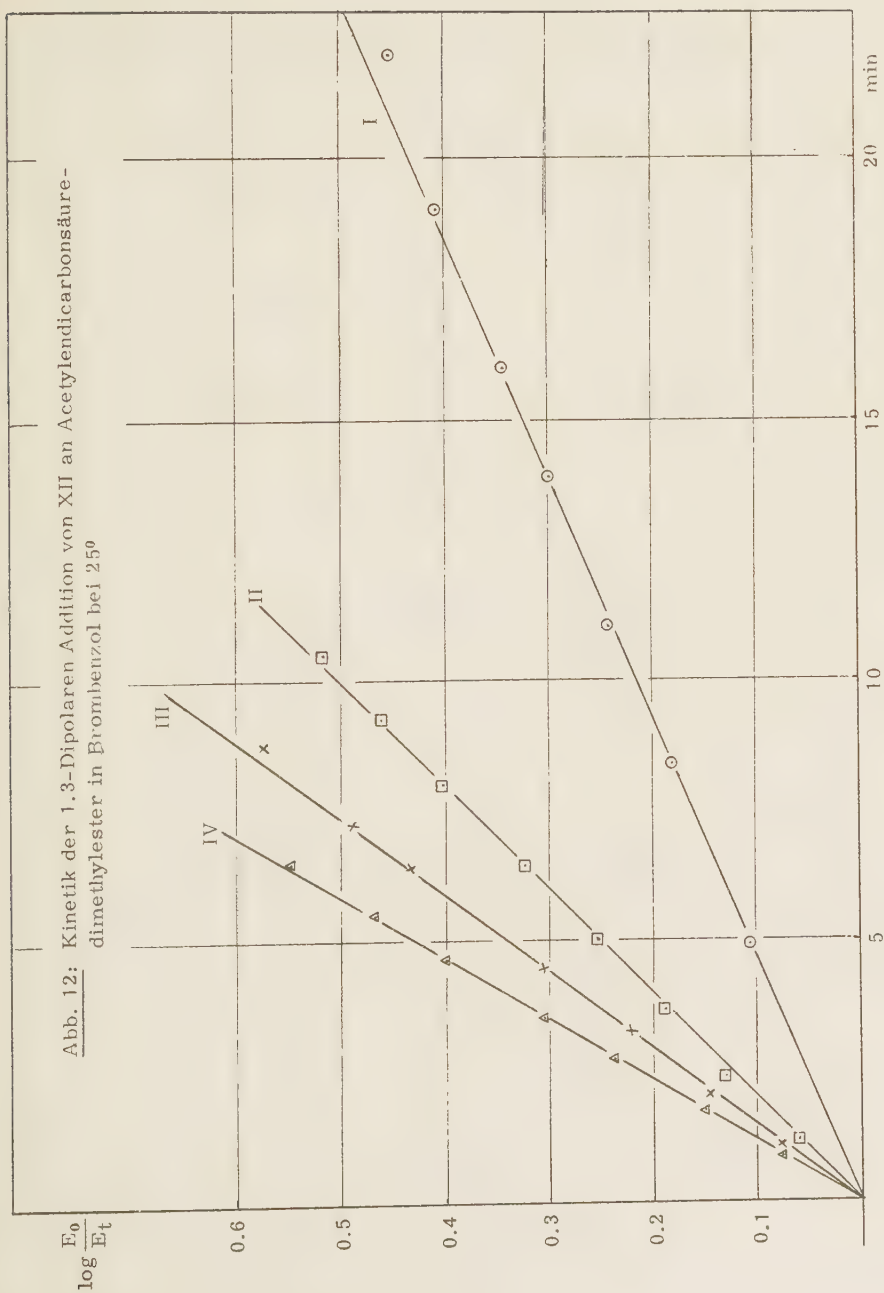


Tabelle 12 Kinetik der 1.3-dipolaren Addition des C-Biphenylen- N^{α} -[4-chlor-phenyl]- N^{β} -cyan-azomethinimins (XII) in Brombenzol

Styrol bei 70°

Mol/l Styrol	$10^{-4} \cdot k_{\psi}(\text{sec}^{-1})$	$10^{-4} \cdot k_2(\text{l/Mol} \cdot \text{sec})$
0.142	0.229	1.612
0.280	0.433	1.545
0.541	0.828	1.530
0.871	1.313	1.506
0.872	1.346	1.543
1.292	1.965	1.521
1.328	2.092	1.575
1.731	2.707	1.564
2.196	3.263	1.486

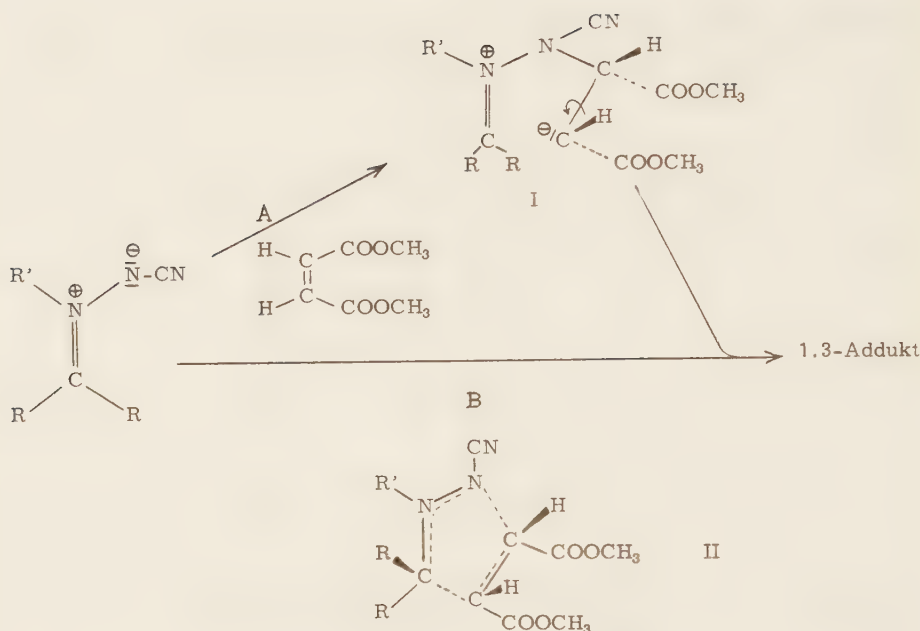
Phenylisocyanat bei 25°

Mol/l Phenylisocyanat	$10^{-3} \cdot k_{\psi}(\text{sec}^{-1})$	$10^{-3} \cdot k_2(\text{l/Mol} \cdot \text{sec})$
0.463	0.192	0.414
0.697	0.249	0.357
1.066	0.385	0.361
1.397	0.521	0.373

Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 25°

Kinetik-Nr. in Abb. 12	Mol/l Acetylendicarbonsäure- dimethylester	$10^{-3} \cdot k_{\psi}(\text{sec}^{-1})$	$10^{-3} \cdot k_2(\text{l/Mol} \cdot \text{sec})$
I	0.205	0.837	4.072
II	0.495	1.987	4.015 (+)
III	0.727	2.649	3.64 (+)
	0.721	2.649	3.674 (+)
IV	0.933	3.374	3.614

(+): es wurden nur die ersten vier Messpunkte berücksichtigt.



Eine Unterscheidung zwischen den Wegen A und B ermöglicht die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Erfolgt nämlich im Übergangszustand eine Ladungstrennung (wie bei der Bildung von I), so profitiert dieser von der Solvation durch polare Lösungsmittel. Der Lösungsmittelfeffekt sollte k_2 innerhalb mehrerer Zehnerpotenzen verändern. Dagegen werden ladungsarme Übergangszustände von der unterschiedlichen Polarität der Lösungsmittel nicht oder nur wenig berührt.

Die strenge Erfüllung des cis-Prinzipes bei der Addition von Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester lässt Weg A unwahrscheinlich erscheinen, da in I eine Rotation (Pfeil) um die CC-Einfachbindung erfolgen sollte.

Den synchronen Weg B bestätigt auch die Lösungsmittelabhängigkeit für die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an XII bei 25°. Trotz bedeutender Polaritätsunterschiede der verwendeten Lösungsmittel, wie sie sich aus den Dielektrizitätskonstanten abschätzen lassen, ist der Gang der RG-Konstanten recht bescheiden. Er ist in erster Näherung der Polarität des Lösungsmittels entgegengerichtet. Von Benzol bis Dimethylformamid sinkt die RG-Konstante um den Faktor 5.95 (Tab. 13). Dieser Befund deutet auf Ladungsverminderung im

Übergangszustand hin und lässt sich nur mit einem Synchronmechanismus gemäss Weg B vereinbaren. Auch die von A.S.KENDE ³⁰ für die Addition von Fumarsäure-dimethylester an XII bestimmte hohe negative Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -30.2$ [cl] bestätigt die strenge Ordnung der Reaktionspartner im Übergangszustand, wie sie für einen Mehrzentrenmechanismus notwendig ist.

Tabelle 13 Lösungsmiteleinfluss auf die 1.3-Addition von Acetylendicarbon-säure-dimethylester an C-Biphenylen-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XII)

Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konstante	10 ⁻² Mol/l Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester	10 ⁻⁴ k _p (sec ⁻¹)	10 ⁻² k ₂ (l/Mol-sec)	k ₂ rel.
Dimethyl-formamid	37.6	6.66	1.079	0.162	1.00
Äthanol	24.3	6.67	2.790	0.418	2.58
Acetonitril	37.5	5.48	1.842	0.336	2.08
Methylglykol	17.2	6.75	1.716	0.254	1.57
Essigester	6.1	6.31	2.303	0.365	2.25
		6.31	2.316	0.367	2.26
Dioxan	2.2	7.24	2.823	0.390	2.40
Benzol	2.2	6.16	5.940	0.963	5.94
		6.16	5.895	0.956	5.90

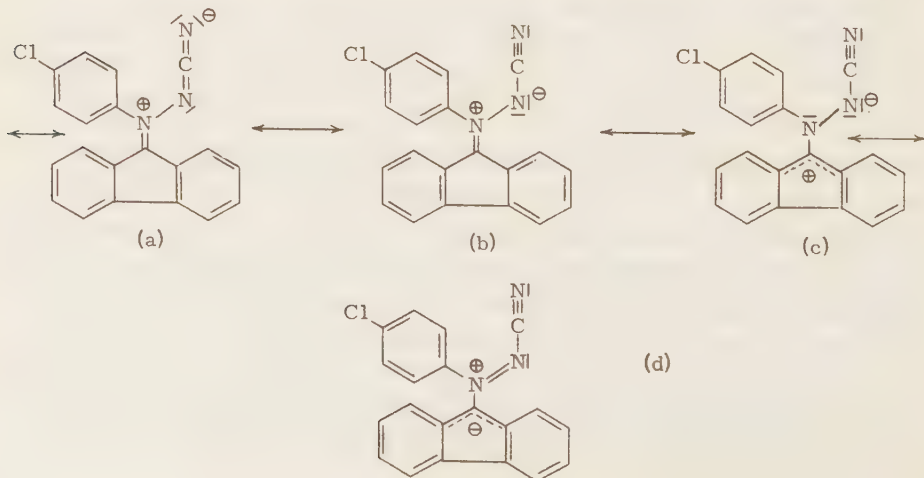
Die sich aus Tab. 13 ergebende Lösungsmittelabhängigkeit ist grösser als die für 1.3-Dipolare Additionen der Diazoalkane oder Arylazide gefundene. Ursache ist das höhere elektrische Moment des Azomethinimins XII mit 6.7 D; Diphenyldiazo-methan und Phenylazid haben die Dipolmomente von 1.42 bzw. 1.5 D. Zwar liegt das elektrische Moment des Adduktes LX noch nicht vor, es ist jedoch zu vermuten, dass die 1.3-Addition der Azomethinimine von nicht unbedeutender Moment-verminderung begleitet ist.

Es ist unwahrscheinlich, dass die beiden neuen Bindungen vollkommen gleichzeitig geschlossen werden. Vielmehr sollte die Qualität der neuen Bindungen und der elektrophile bis nucleophile Charakter des Dipolarophils unterschiedlichen Fortschritt der Bindungsschliessung bewirken. Eine prozentual unterschiedliche Ausbildung der beiden neuen Bindungen im Übergangszustand führt notwendig zu positiver oder negativer Partialladung an einem dipolarophilen Zentrum.

Aus dem gesammelten Material über die C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethin-imine lassen sich folgende Einflüsse auf den Ablauf der 1.3-Addition erkennen:

1. Elektronische Effekte. Die überlegene Reaktionsfähigkeit konjugierter Systeme deutet darauf hin, dass die Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand eine bedeutsame Rolle für Geschwindigkeit und Orientierung spielt. So begünstigt die Additionsrichtung des Styrols und Phenylacetyls die mesomere Übernahme positiver Partialladungen durch die Phenylgruppen. Ebenso muss die Polarisierung des Dipolarophilen berücksichtigt werden. So entspricht die Anlage-
 rung des Cyanameisensäureesters, des Phenylsenföls und des Phenylisocyanats ihrer Polarisierung im Grundzustand: Der anionische Stickstoff verbindet sich mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom. Die Qualität der neuen Bindungen spielt eine entscheidende Rolle. Eine inverse Orientierung des Phenylisocyanats im 1,3-Addukt würde die energetisch bedeutend ungünstigere ⁵⁴ Schliessung einer CC- und NN-Bindung erfordern. Da Resonanz die Cycloaddition erleichtert, ist auch die erhöhte Polarisierbarkeit der π -Elektronen konjugierter Systeme zu diskutieren.

2. Sterische Effekte. Die gegenüber Phenylacetylen verminderte Additionsbereitschaft des Tolans sollte hauptsächlich durch sterische Effekte bedingt sein. Die Ballung raumerfüllender Gruppen im Übergangszustand bedeutet geringe Reaktionswahrscheinlichkeit. Die Additionsrichtung des Styrols und Phenylacetyls stimmt auch mit den sterisch günstigsten Verhältnissen überein. Im vorliegenden Azomethinimin ist der zentrale Kohlenstoff vom Biphenylenskelett relativ stark abgeschirmt, während der Zugang zum anionischen Stickstoff recht frei ist. Die Nitrilgruppe ist mit einem 120° -Winkel an den anionischen Stickstoff angeschlossen.



3. Gespannte Doppelbindungen des Bicyclo[2.2.1]hepten-Typs sind der Cycloaddition leichter zugänglich als gewöhnliche nicht konjugierte Alkene, da ihre Hydrierungswärme ³⁵ um 6-7 kcal höher ist als die einfacher Olefine. Wie die Hydrierung so profitieren auch die 1.3-Dipolare Additionen vom Nachlassen der Winkelspannung, das den Übergang von sp^2 - zu sp^3 -Hybridisierung begleitet.

V. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Darstellung der Ausgangssubstanzen

1. anti-Aryldiazocyanide

Nach den Vorschriften von A.HANTZSCH und O.W.SCHULTZE ³⁶ bzw. R.J.W. Le FEVRE und H.VINE ³⁷ sind anti-Aryldiazocyanide nur in geringen Mengen zugänglich. R.FLEISCHMANN ^{8a} konnte durch Arbeiten mit den mineralsäurefreien Diazoniumsalzen in Eisessig die Ausbeute an 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid und 4-Brombenzol-anti-diazocyanid auf 63-67 bzw. 44% steigern. Seine Darstellungsvorschrift garantiert jedoch keine vollständige Isomerisierung des zunächst anfallenden syn-Diazocyanids, so dass sich in einigen Ansätzen das Rohprodukt explosionsartig zersetzte.

Unter Berücksichtigung der Isomerisierungsversuche von R.J.W. Le FEVRE und H.VINE ³⁷ wurde folgende Darstellungsvorschrift ausgearbeitet, nach der auch 4-Nitrobenzol-anti-diazocyanid, nicht aber 4-Jodbenzol-anti-diazocyanid zugänglich sind.

a) 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid

Eine Suspension von 25.0 g reinem 4-Chloranilin-hydrochlorid (153 mMol) in 120 ccm Eisessig wird unter gutem Rühren bei 14-16° im Verlaufe einer Stunde mit 11.0 g feingepulvertem Natriumnitrit (159 mMol) versetzt. Man verdünnt nach weiteren 15 Minuten mit 50 ccm Wasser und kühlt auf -8° bis -10° ab. Zu der rötlichen Diazoniumlösung lässt man nun unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 35.0 g Kaliumcyanid (538 mMol) in 70 ccm Wasser zutropfen, wobei die Temperatur im Reaktionskolben -5° nicht übersteigen soll. Das orangefarbene syn-Diazocyanid scheidet sich als dicker Kristallbrei ab und wird nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser weitere 30 Minuten gerührt. Man überführt den Kolbeninhalt in einen 1-Ltr.-Scheidetrichter, der zur Hälfte mit Eis gefüllt ist und extrahiert dreimal mit je 150 ccm Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 150 ccm Wasser, 150-200 ccm gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und zuletzt nochmals mit 150 ccm Wasser gewaschen und 12 Stunden mit Natriumsulfat im Kühlschrank getrocknet. Die abfiltrierte Lösung lässt man 3 Stunden rückflussskochen, zieht daraufhin das Chloroform bei 40° im WVak. ab und löst das Rohprodukt aus 300-350 ccm Petroläther (40-80°) unter Zusatz von 10.0 g neutralem Aluminiumoxyd I um. 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid kristallisiert in

rotbraunen derben Spiessen vom Schmp. 104⁰ (u.Zers.). Die Ausbeute beträgt nach Aufarbeitung der Mutterlauge 65-71%.

b) 4-Brombenzol-anti-diazocyanid

Darstellung analog der Chlorverbindung; 46-49% rotbrauner Nadeln mit Schmp. 132-133⁰ (u.Zers.).

Als Diazotierungsmittel dienten Propyl- oder Amylnitrit, da nach R.FLEISCH-MANN ^{8a} mit Natriumnitrit in Eisessig Kupplung zur Diazoamino-Verbindung erfolgt.

c) 4-Nitrobenzol-anti-diazocyanid

In einem nach 1 a durchgeführten Versuch wurden 28% kirschroter Nadeln mit Schmp. 86⁰ (u.Zers.) isoliert.

d) 4-Jodbenzol-anti-diazocyanid

Die unter 1 a angegebene Vorschrift versagt hier. Nach R.J.W. Le FEVRE und H.VINE ³⁷ diazotierte man 4-Jodanilin in halbkonz. Salzsäure. Das nur zu 8-11% isolierte Rohprodukt liess sich unter Zusatz von etwas Aluminiumoxyd aus Petroläther zu rotbraunen Kristalldrusen mit Schmp. 154-155⁰ (u.Zers.) reinigen.

2. 4-Nitrobenzol-azocarbonsäure-äthylester ^{8a}

3. 2,2'-Azopyridin ³⁸

4. Diaryldiazomethane

a) Diazofluoren ³⁹

b) Diphenyldiazomethan ⁴⁰

c) Di-(4-methoxy-phenyl)-diazomethan

4,4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon wurde entsprechend der Vorschrift von J.B.MILLER ⁴⁰ in abs. Äther mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd unter Zusatz von äthanolischer Kalilauge in 75 Minuten oxydiert. Um die Bildung von 4,4'-Dimethoxy-benzophenon-azin zurückzudrängen, empfiehlt es sich, unter Feuchtigkeits- und Luftabschluss zu arbeiten und die Reaktionszeit nicht zu überschreiten. Aus dem ätherischen Filtrat wurden so 60-65% nur wenig durch 4,4-Dimethoxy-benzophenon-azin verunreinigte, violette, glänzende Blättchen mit Schmp. 99-101⁰

(u.Zers.) erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (40-80°) steigerte den Schmp. auf 104-105° u.Zers. (Lit. 41: 103-104° (u.Zers.)).

B. C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine

1. Darstellung

a) C-Biphenylen-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine

Die Verbindungen wurden nach der Vorschrift von R.FLEISCHMANN ^{8a} wie folgt dargestellt: Äquimolare Mengen von Aryldiazocyanid und Diazofluoren wurden in Äthylenchlorid oder Benzol bei Zimmertemperatur vereinigt und über Nacht sich selbst überlassen. Unter gelinder Selbsterwärmung und ruhiger Stickstoffentwicklung setzte nach 1-3 Stunden die Abscheidung orangefarbener Kristalle ein. Am folgenden Morgen wurde die Gasentwicklung durch zweistündiges Erwärmen auf 50° zum Abschluss gebracht. Zwei- oder dreimaliges Umkristallisieren des abgesaugten Niederschlags aus Dioxan oder Benzol ergab orangefarbene Polyeder. Zweitfraktionen wurden in allen Fällen aus den Filtraten erhalten.

α. C-Biphenylen-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XII)

Hellrote Kristalle mit Schmp. 192-194° (u.Zers.); Ausbeute 90-93%. Das UV-Spektrum in Dioxan bei 25° zeigte Maxima bei $\bar{\nu}$ = 47.6 (log ϵ = 4.46), 40.2 (log ϵ = 4.71) und 23.0·10³/cm (log ϵ = 4.42).

β. C-Biphenylen-N^α-(4-brom-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XIII)

Orangegelbe Kristalle, Schmp. 196-198° (u.Zers.); Ausbeute 91%.

γ. C-Biphenylen-N^α-(4-nitro-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XV)

Orangegelbe Kristalle, Schmp. 212° (u.Zers.); Ausbeute 80-85%.

δ. C-Biphenylen-N^α-(4-jod-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XIV)

Die vereinigten Lösungen von 1.582 g 4-Jodbenzol-anti-diazocyanid (6.45 mMol) in 10 ccm absolutem Benzol und 1.35 g Diazofluoren (7.03 mMol) in 25 ccm absolutem Benzol wurden bei Raumtemperatur 20 Stunden aufbewahrt und anschliessend 2.5 Stunden auf 50° erwärmt. Die Stickstoffentwicklung kam nach 135 ccm (93%) zum Stillstand. Durch Absaugen erhielt man 2.228 g XIV mit Schmp. 207-209° (u.Zers.). Aus dem Filtrat kamen 0.053 g mit Schmp. 206-208° (u.Zers.); Gesamtausbeute: 2.281 g (84%). Dreimaliges Umkristallisieren aus Dioxan/Benzol (3:1) ergab hellorange Säulen mit Schmp. 210-211° (u.Zers.).

Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigte $\text{-C}\equiv\text{N}$ bei $2132/\text{cm}$, die arom. Valenzschwingungen bei 1602 (st) und $1569/\text{cm}$ (schw) und eine starke $\text{>C=N}^{\oplus}$ bei $1545/\text{cm}$.

3.493 mg Substanz, 7.321 mg CO_2 , 0.950 mg H_2O

2.795 mg Substanz, 0.252 ccm N_2 ($26^\circ/727$ Torr).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3$ (421.2)	Ber.	C	57.03	H	2.87	N	9.98
	Gef.	C	57.20	H	3.04	N	9.84

b) C-Diphenyl- N^α -(4-chlor-phenyl)- N^β -cyan-azomethinimin (XVI)

Die Bereitung erfolgte nach R.FLEISCHMANN^{8a} aus äquimolaren Mengen 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid und Diphenyldiazomethan bei 10° in Aceton. Die gelben Nadelchen von XVI wurden nach zwei- bis vierstdg. Stehen bei 0° zu 80-87% isoliert. Schmp. des ungereinigten Präparates $131-135^\circ$ (u.Zers.).

Das UV-Spektrum in Dioxan bei 25° enthielt Maxima bei 47.4 ($\log \epsilon = 4.38$) 38.6 ($\log \epsilon = 4.21$) und $25.2 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($\log \epsilon = 4.10$).

c) C-Di-(4-methoxy-phenyl)- N^α -(4-chlor-phenyl)- N^β -cyan-azomethinimin (XIX)

In die Lösung von 2.609 g 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid (15.7 mMol) in 30 ccm absolutem Benzol wurde bei $8-10^\circ$ innerhalb von 1.5 Std. unter gutem Rühren die Lösung von 4.200 g Di-(4-Methoxy-phenyl)-diazomethan (16.4 mMol) in 30 ccm destilliertem Benzol eingetropft. Unter ruhiger Stickstoffentwicklung begann nach etwa zwanzig Minuten die Abscheidung feiner gelber Nadeln. Die freigesetzte Stickstoffmenge betrug 342 ccm ($0^\circ/760$ Torr; 15.3 mMol) oder 97%. 30 Min. nach Zugabe der gesamten Diazoalkanlösung wurde der Niederschlag abgenutscht, mit wenig kaltem Äther ausgewaschen und 10 Min. im Exsikkator bei 13 Torr getrocknet. Man erhielt 5.725 g reines XIX (93%). Im Schwingungsspektrum fehlte die für das "Sekundärprodukt" charakteristische C=N -Schwingung bei $1672/\text{cm}$. Bei der Schmelzpunktsbestimmung isomerisierte sich XIX zwischen 105 und 110° unter Entfärbung zum "Sekundärprodukt" mit Schmp. $280-290^\circ$ (u.Zers.).

Das Azomethinimin kann im Kühlschrank etwa einen Monat aufbewahrt werden. Man reinigt es durch rasches Umfällen aus Dioxan/Cyclohexan bei $10-15^\circ$ unter weitgehendem Lichtausschluss.

IR (KBr-Pressling): $\text{C}\equiv\text{N}$ $2136/\text{cm}$ (st); arom. C=C 1605 (st), 1576 (schw) und $1483/\text{cm}$ (schw); C=N $1516/\text{cm}$ (st).

UV (Dioxan, 25°): Maxima bei $\bar{\nu} = 47.8$ ($\log \epsilon = 4.43$), 34.2 ($\log \epsilon = 4.22$) und $24.7 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($\log \epsilon = 4.03$).

Die Analysenprobe wurde zweimal aus absolutem Dioxan/Cyclohexan bei 5-10° umgefällt und 12 Stunden bei 25°/0.001 Torr unter Lichtausschluss über Phosphor-pentoxyd/Paraffin getrocknet;

4.058 mg Substanz, 10.042 mg CO₂, 1.720 mg H₂O

4.446 mg Substanz, 0.422 ccm N₂ (26°/720 Torr).

C ₂₂ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ (391.8)	Ber.	C	67.43	H	4.63	N	10.72
	Gef.	C	67.53	H	4.74	N	10.27

Bei einem entsprechenden Ansatz in Aceton bei 25° schieden sich nach lebhafter Stickstoffentwicklung in 2 Tagen 23% farbloses "Sekundärprodukt" mit Schmp. 292-293° (u.Zers.) aus der dunkelroten Reaktionslösung ab. Das zu einem schwarzen Harz eingeeengte Filtrat enthielt kein Isomerisierungsprodukt mehr (vgl. S. 53).

2. Umsetzung mit C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimin

a) C-Biphenylen-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XII)

α. Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure bei 25°

2.00 g XII (6.07 mMol) wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. mit einem Gemisch aus 20 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Die zitronengelbe Lösung wurde in 100 ccm dest. Wasser eingetragen, der ausflockende gelbe Niederschlag abgesaugt und über Phosphor-pentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er bestand aus 0.980 g Fluorenon (88%) mit Schmp. 72-73°, das durch Mischprobe und IR-Vergleich des 2.4-Dinitrophenylhydrazons (Schmp. 281-283° (u.Zers.)) identifiziert wurde.

Das Filtrat wurde dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Aus den vereinigten Ätherauszügen flockten beim gründlichen Waschen mit dest. Wasser 0.405 g farblose Kristallnadeln aus, die nach Umlösen aus wenig Äthanol unter Zugabe von etwas Aktivkohle bei 222.5° (u.Zers.) schmolzen. Die Verbindung erwies sich als 1-(4-Chlor-phenyl)-semicarbazid (XXI) (Misch-Schmp. 221-223° (u.Zers.) ohne Depression, IR-Vergleich). Die Ausbeute betrug 36%. Aus der alkalisch gemachten wässrigen Phase liess sich kein 4-Chlor-phenylhydrazin isolieren.

IR-Spektrum von XXI (in KBr): NH 3435, 3330 und 3190/cm (st); Amid-I 1663/cm (st).

β. Hydrierung mit Natriumborhydrid in abs. Äthanol

Die Suspension von 0.541 g XII (1.64 mMol) in 20 ccm abs. Äthanol wurde bei 10-15° mit 0.225 g Natriumborhydrid (6.0 mMol) in 20 ccm Äthanol versetzt.

Unter lebhafter Gasentwicklung löste sich XII in 20 Min. auf. Aus der zunächst gelben, später roten Lösung schieden sich im Laufe von 14 Tagen 0.268 g Fluorenon-(4-chlor-phenyl)-imin (XXII), durch farblose Flocken verunreinigt, in gelben Nadeln vom Schmp. 152° ab.

Das Filtrat wurde i.Vak. bei 30° eingengt, der Rückstand dreimal mit je 20 ccm Äther ausgekocht. Die eingedampften Ätherauszüge lieferten gelbrote Nadeln mit Schmp. 140-144°, die gemeinsam mit der Hauptfraktion (0.268 g) aus wenig Äthanol zu 0.255 g (54% XXII) goldgelber Nadeln mit Schmp. 152-153° gereinigt wurden. XXII war mit einem von R.FLEISCHMANN ^{8a} aus Fluorenon und 4-Chloranilin bereiteten Vergleichspräparat identisch. Die chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge ergab keine Anhaltspunkte für die Bildung von N-(9-Fluorenyl)-4-chloranilin. Ein Ansatz in n-Propanol als Lösungsmittel verlief gleichartig und lieferte XXII in 44proz. Ausbeute.

γ. Einwirkung von 4-Chloranilin bei 20°

Die Lösung von 2.05 g dest. 4-Chloranilin (16.2 mMol) in 25 ccm abs. Benzol wurde mit 0.534 g XII (1.62 mMol) versetzt und 23 Stunden geschüttelt. Unter Rotfärbung der überstehenden Flüssigkeit ging XII teilweise in Lösung. Durch Absaugen konnten 0.287 g XII mit Schmp. 189-193° (u.Zers.) zurückgewonnen werden. Weitere 0.190 g mit Schmp. 185-188° (u.Zers.) erhielt man nach Einengen des Filtrats bei 20° i.VVak. durch Digerieren mit Äther. Gesamtausbeute also 0.477 g oder 90%.

δ. 1-(4-Chlor-phenyl)-3-imino-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidin (XXIII)

1.285 g XII (3.90 mMol) wurden in 25 ccm absolutem Äthanol suspendiert und bei Raumtemp. mit 0.371 g Anilin (3.99 mMol) in 5 ccm abs. Äthanol versetzt. Das Azomethinin ergab innerhalb von 8 Tagen eine rote Lösung. Bereits nach 12 Std. begann die Abscheidung kleiner blassgelber Würfel. Nach zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank wurden 1.276 g XXIII als grünlichgelbe Würfel mit Schmp. 189-192° (u.Zers.) isoliert. Aus dem zur Trockne eingengten Filtrat kamen beim Anrühren mit 5 ccm kaltem n-Propanol Petroläther (1:1) weitere 0.120 g XXIII mit Schmp. 183-185° (u.Zers.); Ausbeute zus. 1.396 g (85%). Zweimaliges Umlösen aus n-Propanol führte zu leuchtendgelben Würfeln mit Schmp. 192-193° (u.Zers.).

IR (in KBr): NH 3364 und 3311/cm; C=N 1659/cm (st); arom. Valenzschwingungen bei 1589 (st) und 1490/cm (st).

3.834 mg Substanz,	10.384 mg CO ₂ ,	1.519 mg H ₂ O
3.740 mg Substanz,	0.461 ccm N ₂	(25°/719 Torr).
C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ (422.9)	Ber. C 73.84 H 4.52 N 13.25	
	Gef. C 73.91 H 4.43 N 13.34	

Das Molekulargewicht von XXIII wurde kryoskopisch in Benzol zu 430 und 449 ermittelt.

Mit 10 Moläquiv. Anilin war die Umsetzung nach 10 Stdn. mit 60% XXIII abgeschlossen.

Saure Spaltung von XXIII

Aus der heissen Lösung von 0.485 g XXIII (1.15 mMol) in 20 ccm Alkohol kristallisierte bei Zugabe von schwefelsaurer äthanolischer 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung (0.337 g oder 1.70 mMol 2.4-DNPH) Fluorenon-2.4-dinitrophenylhydrazon. Nach 2.5 Stdn. bei Raumtemp. wurden 0.384 g (93%) mit Schmp. 281-284° (u.Zers.) isoliert. Das Filtrat wurde in 50 ccm Wasser eingetragen, alkalisch gemacht und mit 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der Extrakt lieferte ein rotbraunes Harz (0.572 g), aus dem an 195 g neutralem Aluminiumoxyd III (MERCK) mit Benzol 0.162 g gelbroter Nadeln mit Schmp. 112-114° (u.Zers.) abgetrennt wurden. Umlösen aus 15 ccm Cyclohexan ergaben 0.111 g 4-Chlor-phenylazo-N-phenylformamidin (XXIV, 37%) als rote Säulen mit Schmp. 130-131° (u.Zers.). Die analysenreine Verbindung schmolz bei 131-132° (u.Zers.). XXIV stimmte in Schmp. und IR mit einem aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Phenylcyanamid bereiteten Vergleichspräparat überein.

IR (KBr-Pressling): NH 3402 (m) und 3190/cm (m); C=N 1650/cm (s.st); arom. C=C 1595 (st) und 1484/cm (st).

4.123 mg Substanz,	9.189 mg CO ₂ ,	1.586 mg H ₂ O
2.750 mg Substanz,	0.546 ccm N ₂	(27°/725 Torr).
C ₁₃ H ₁₁ ClN ₄ (258.7)	Ber. C 60.35 H 4.28 N 21.66	
	Gef. C 60.82 H 4.30 N 21.55	

Synthese von XXIV

Bei 8stdg. Rückflusskochen von 2.00 g Phenylcyanamid (16.9 mMol) mit 2.68 g 4-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid in 40 ccm 50proz. Äthanol erhielt man eine braune Lösung, die bei 50° i. WVak. auf ein Drittel eingeeengt wurde. Das Konzentrat wurde in 50 ccm Wasser aufgenommen, unter Kühlung schwach alkalisch ge-

macht und mit 100 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die hellrote org. Phase färbte sich beim Trocknen über Natriumsulfat rot. Ihre Aufarbeitung lieferte ein rotes, nicht kristallisierendes Öl, das in 100 ccm Äther mit 6.5 g Quecksilberoxyd unter Zusatz von 0.2 ccm äthanolischer Kalilauge bei 0-10° innerhalb von 15 Minuten oxydiert wurde. Die tiefrote Ätherphase ergab beim Einengen ein Öl, aus dem nach Aufziehen auf 380 g neutralem Aluminiumoxyd III (Merck) 1.42 g 4-Chlor-phenylazo-N-phenyl-formamidin (37%) als gelbrote Säulen vom Schmp. 129-130° (u.Zers.) erhalten wurden.

b) C-Diphenyl-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XVI)

α. Umsetzung mit Anilin

Die Einwirkung von 10 ccm Anilin auf 0.492 g XVI (1.49 mMol) bei 100° führte in 5 Stdn. zu einer schwarzen, klaren Lösung. Nach Einengen bei 60°/0.2 Torr erhielt man durch Hochvak.-Destillation bei 120°-165°/0.002 Torr unter weitgehender Verkohlung des Rückstandes 0.30 g gelbrotes Destillat, das aus wenig Äthanol zu 0.170 g Benzophenon-anil XXVIII (44%), gelbe, glänzende Blättchen mit Schmp. 109-110°, umgelöst wurde. Der Mischschmp. mit einem aus Benzophenon und Anilin ⁵⁶ dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden 38 mg Benzophenon (14%) als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. und Mischschmp. 240°) isoliert.

β. Isomerisierung zum "Sekundärprodukt" (XXV) ^{8a}

Das in 85-88% erhaltene "Sekundärprodukt", ein farbl. Kristallpulver vom Schmp. 296-297° (u.Zers.), wurde nur wenig untersucht:

αα. Trockenes Erhitzen auf 230°

Bei einstdg. Erhitzen von XXV im Vakuum auf 230° wurde kein Sublimat erhalten. Der Schmp. des zurückerhaltenen Ausgangsmaterials lag nach einmaligem Umlösen aus Dioxan bei 297.5° (u.Zers.).

ββ. Anilin

0.540 g XXV wurden in 10 ccm Anilin 8 Stdn. auf 60° und anschliessend weitere 8 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei das Material nur teilweise in Lösung ging. 0.525 g "Sekundärprodukt" vom Schmp. 296° (u.Zers.) wurden unverändert zurückerhalten.

γγ. Saure Hydrolyse

0.500 g "Sekundärprodukt" wurden mit einer äquimolaren Menge 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das rotbraune, feine Kristallpulver (0.495 g, 91%) war in Schmp. und Infrarotspektrum mit Benzenon-2.4-dinitrophenylhydrazon identisch.

δδ. Dicyclopentadien

0.507 g XXV wurden mit 9 ccm Dicyclopentadien 2 Stdn. auf 170° erhitzt. Aus der farblosen Lösung kristallisierten beim Erkalten 0.500 g XXV (99%); Schmp. 296° (u.Zers.), Mischschmp. ohne Depression.

εε. Acetylendicarbonsäure-dimethylester

0.558 g XXV wurden in 15 ccm Dioxan mit 1.25 ccm Acetylendicarbonsäure-dimethylester 47 Stdn. auf 70° erhitzt. 95% "Sekundärprodukt" wurden zurückgewonnen.

c) C-Di-(4-methoxy-phenyl)-N^α-(4-chlor-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XIX)

Isomerisierung

Entsprechend Lit. 8a wurden 1.439 g XIX in 20 ccm Eisessig (Merck) fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Unter Aufhellung der roten Lösung begann nach 30 Min. die Abscheidung von 0.605 g (42%) des farbl. "Sekundärproduktes" XXVI mit Schmp. 286-287° (u.Zers.). Nach zweimaligem Umlösen aus Brombenzol oder Dioxan schmolz das Kristallpulver bei 289-291° (u.Zers.).

IR (in KBr): C=N 1672/cm (s.st); arom. C=C 1611 (s, st) und 1510/cm (s.st).

3.074 mg Substanz, 7.580 mg CO₂, 1.240 mg H₂O

2.832 mg Substanz, 0.286 ccm N₂ (25°/707 Torr).

C₂₂H₁₈ClN₃O₂ (391.8) Ber. C 67.43 H 4.63 N 10.72

Gef. C 67.29 H 4.51 N 10.72

Das Filtrat wurde i.Vak. zu einem blassroten, teilweise krist. Rückstand eingesetzt. Aus 15 ccm Äthanol kamen 0.310 g 4.4'-Dimethoxy-benzophenon (35%); blassgelbe glimmerartige Blättchen mit Schmp. 140-142°. Mischschmp. mit einem authent. Präparat⁵⁷ ohne Depression.

3. Bestimmung physikalischer Eigenschaften

a) Löslichkeit

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden in der Siedehitze gesättigte Lösungen von XII und XIII über ungelöstem Bodenkörper 50 Stunden bei 20.00° aufbewahrt. Die nach vorsichtigem Einengen einer 5.0-ccm-Probe bestimmte Azomethiniminmenge wurde auf Mol/Liter umgerechnet.

In je 5.0 ccm Dioxan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösten sich 59.3, 13.7 bzw. 1.7 mg XII und 117.8, 15.5 bzw. 3.9 mg XIII.

b) Molekulargewichtsbestimmung von XII

Die ebullioskopische Konstante des Dioxans ergab sich aus drei Testbestimmungen mit sublimiertem Naphthalin (0.7-0.9proz. Lsg.) zu 2.66, 2.90 und 2.76. Mittelwert 2.77 (Lit. 42:2.20). 0.713 g (1.046 g) in 95 ccm Dioxan lösten eine Sdp.-Erhöhung von 0.067° (0.092°) aus, Mol.Gew. von 300 bzw. 321 entsprechend (ber. 329.7).

c) Bestimmung des Dipolmomentes von C-Bephenylen-N^α-(4-brom-phenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (XIII) in Dioxan bei 25°

α. Beschreibung der Apparatur ²¹

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit einer nach dem Prinzip der Doppelspannungsteilerschaltung arbeitenden Messbrücke mit einer Oszillatorfrequenz von 1 MHz gemessen. Als Messzelle diente ein doppelwandiger, thermostatisierbarer Kondensator von 40 pF Luftkapazität mit vergoldetem und hochpoliertem Innenraum. Die Messzelle wurde durch einen Ultrathermostaten auf eine Temperatur von $25 \pm 0.01^\circ$ gebracht. Als Substitutionskondensator diente ein Präzisionskondensator von 40 pF bei einer Ablesegenauigkeit von $5 \cdot 10^{-4}$ pF. Als Nullinstrument wurde ein Siemens-Lichtmarken-Galvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von 10^{-8} A verwendet. Eine lineare Eichskala gestattete die Ermittlung der DK. unmittelbar aus den Skalenteilen des Substitutionskondensators. 1 Skalenteil entsprach $\epsilon = 6.31 \cdot 10^{-5}$.

β . Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ vom Molenbruch γ_2

Einwaage XIII (mg)	Molenbruch γ_2	Kondensatorabgleich (Skalenteile)	$\Delta\epsilon$	ϵ
57.1	0.0005775	626	0.039500	2.2725
76.8	0.0007766	825	0.052057	2.2851
105.2	0.0010635	1124	0.070925	2.3039
136.6	0.0013801	1460	0.09126	2.3251
161.1	0.016983	1795	0.11324	2.3462

Die graphische Auswertung (Abb. 13, I) ergab für $(\frac{\Delta\epsilon}{\gamma_2})$ den Wert 65.7.

γ . Abhängigkeit der Dichte d vom Molenbruch γ_2

Molenbruch	Gewicht (g)	ccm	Dichte d (g/ccm)
0.00053074	15.3721	14.955	1.0279
0.0012044	15.3819	14.950	1.0289
0.0017313	15.3919	14.949	1.0296
0.0025200	15.4008	14.942	1.0307

Hieraus ermittelte sich $\frac{\Delta d}{\gamma_2}$ graphisch zu 1.38 (g/ccm);
vgl. Abb. 13 (II).

δ . Molrefraktion von XIII

Die Molrefraktion ist für ein zwitterionisches Molekül dieser Art nur abschätzbar, da genaue Atomrefraktionen für den anionischen Cyanamid- und den Immonium-Stickstoff bisher nicht bestimmt wurden. Der unbekannte Anteil der Exaltation an der Molrefraktion wurde mit dem hohen Betrag von 6.61 berücksichtigt. Atomrefraktionen und Bindungssinkremente nach LANDOLT-BÖRNSTEIN ⁴³.

Atomrefrakt. und Bindungsinkremente (D-Linie d.Na)		Azomethinimin XIII $C_{20}H_{12}BrN_3$	
C	= 2.501	20 C	= 50.00
H	= 1.051	12 H	= 12.60
Br	= 8.927	Br	= 8.92
N in C=N-N	= 3.46	2 N	= 6.92
N in N=C-N	= 2.85	N	= 2.85
$\nearrow$	= 1.707	11 $\nearrow$	= 20.00
$\searrow$	= 2.10	1 $\searrow$	= 2.10
		Exaltation	= 6.61
		Molrefraktion R_M	= 110.0

ϵ . Berechnung des Dipolmomentes

Nach der HEDESTRANDSchen Näherungsformel ²⁰

$$P_{2\infty} = \frac{3 \cdot M_1}{d_1(\epsilon_1+2)^2} \cdot \left(\frac{\Delta\epsilon}{\gamma_2} \right)_{\infty} + \left(\frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_2+2} \right) \left[\frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \left(\frac{\Delta d}{\gamma_2} \right)_{\infty} \right]$$

M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels (Dioxan:88.1)

M_2 = Molekulargewicht des gelösten Stoffes (XIII: 374.2)

ϵ_1 = DK des Lösungsmittels ($\epsilon = 2.209$) ⁵⁸

d_1 = Dichte des Lösungsmittels ($d_{Dioxan}^{25^{\circ}} = 1.0268$)

$(\Delta\epsilon/\gamma_2)$ = Steigung der DK-Molenbruch-Funktion (65.7)

$(\Delta d/\gamma_2)$ = Steigung der Dichte-Molenbruch-Funktion (1.38)

beträgt die Molpolarisation P_2 von XIII bei unendlicher Verdünnung 1026.2 (ccm/Mol). Hieraus folgt nach der DEBYE-Gleichung ²¹

$$\mu = 0.01281 \sqrt{(P_{2\infty} - R_M) \cdot T} \quad [D]$$

μ = Dipolmoment in D
 P_2 = Molpolarisation
 R_M = Molrefraktion
 T = abs. Temperatur

unter Berücksichtigung der Molrefraktion mit 110 für 298.2°K ein Dipolmoment von 6.69 D.

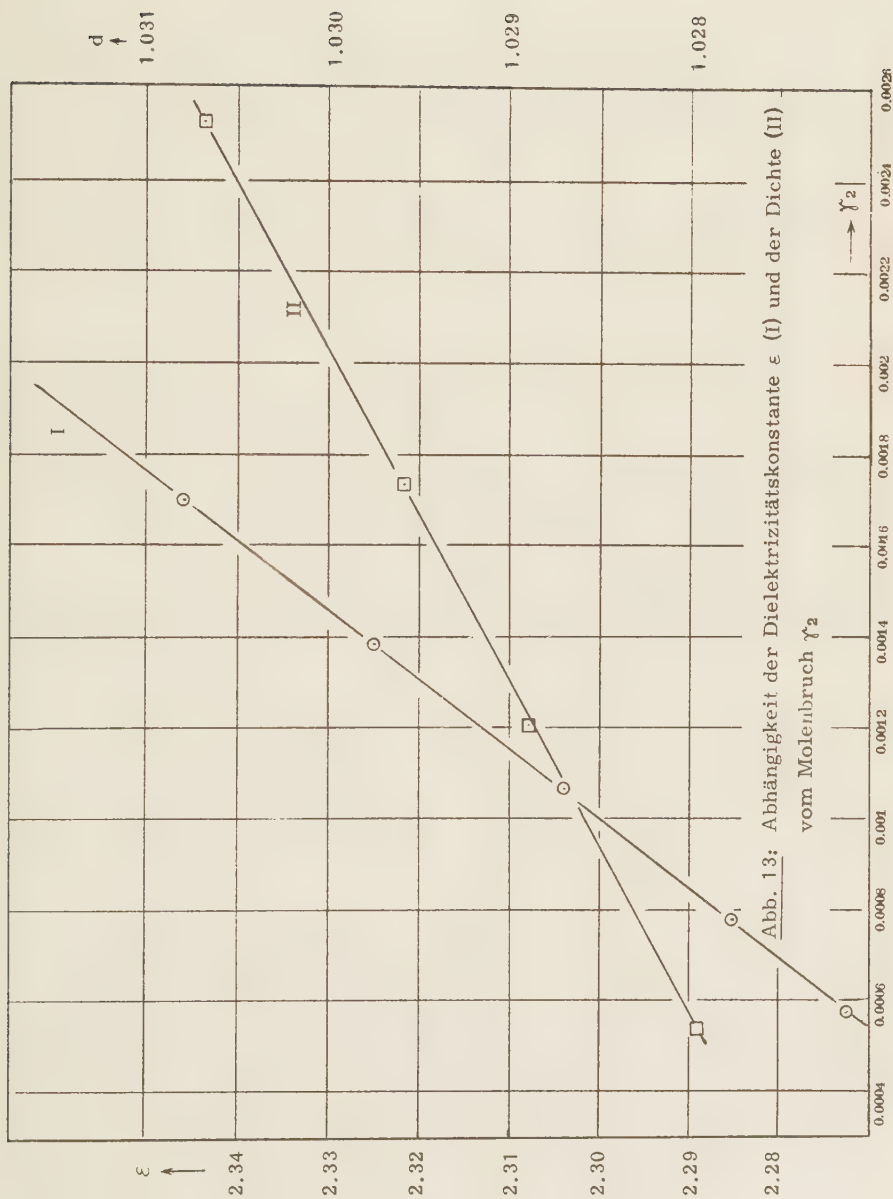


Abb. 13: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ (I) und der Dichte (II) vom Molenbruch γ_2

Der durch die ungenaue Molrefraktion bedingte Fehler des Dipolmomentes ist sehr gering. Berücksichtigt man die grosse Resonanz in XIII mit einem Exaltationswert von 26.6 (d.h. $R_M = 130$), so erniedrigt sich dadurch das berechnete Dipolmoment auf 6.62 D.

4. 1.3-Dipolare Additionen der C-Diaryl-N^α-aryl-N^β-cyan-azomethinimine

I. Additionen an Alkene

a) Dicyclopentadien

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4.8-methano-2.3.3a.4.4a.7a.8.8a-octahydro-indenol[5.6-c]pyrazol (XXXVII)

0.500 g XII (1.516 mMol) setzten sich in 10 ccm Dicyclopentadien (77 mMol) in 12 Stdn. bei 80° zu einer klaren, hellbraunen Lösung um, die zur Trockne eingengt wurde. Der braune, kristalline Rückstand, 0.763 g mit Schmp. 185-197° (u.Zers.), wurde aus 30 ccm Äthanol unter Zugabe von 5 ccm Benzol zu 0.398 g farbl. Nadeln (55%) mit Schmp. 215-217° (u.Zers.) umgelöst. Der Schmp. des Analysenpräparates lag bei 216-218° (u.Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2204/cm (s.st). arom. $C=C$ 1490/cm (s.st).

3.525 mg Substanz 10.056 mg CO₂ 1.640 mg H₂O

4.269 mg Substanz 0.357 ccm N₂ (25°/720 Torr).

C₃₀H₂₄ClN₃ (461.9) Ber. C 78.00 H 5.24 N 9.09

 Gef. C 77.85 H 5.21 N 9.07

Dreistdg. Kochen von XII in Dicyclopentadien lieferte 37% XXXVII.

b) Bicyclo[2.2.1]heptadien

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4.7-methano-2.3.3a.4.7.7a-hexahydro-indazol (XXXVIII). In 15 ccm Chlorbenzol wurden 0.987 g XII (2.99 mMol) mit 5.0 ccm dest. Norbornadien (44 mMol) 25 Stunden auf 70° erhitzt. Die blassgelbe Lösung wurde bei 60° i.Vak. zu einem gelben Harz eingengt, das mit 5 ccm Äther kristallisierte: 1.201 g XXXVIII (95%) vom Schmp. 184-186° (u.Zers.). Nach zweifachem Umlösen aus Äthanol schmolzen die farbl. Nadeln bei 187° (u.Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2210/cm (st); arom. $C=C$ 1500/cm (st).

3.696 mg Substanz,	10.390 mg CO ₂ ,	1.630 mg H ₂ O
4.856 mg Substanz,	0.428 ccm N ₂ (25°/723 Torr).	
C ₂₇ H ₂₀ ClN ₃ (421.9)	Ber. C 76.84 H 4.78 N 9.95	
	Gef. C 76.72 H 4.93 N 9.60	

c) Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4.7-methano-perhydro-indazol (XXXIX).

10 g Norbornen (107 mMol) wurden mit 0.500 g XII (1.527 mMol) 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Rückstand der hellgelben Lösung kristallisierte aus 5 ccm Äther im Kühlschrank: 0.605 g (94%) mit Schmp. 185° u. Zers. Dreimaliges Umlösen aus 96proz. Äthanol oder n-Propanol ergab farbl. Nadeln mit Schmp. 188-189° (u. Zers.).

IR (KBr): C≡N 2218/cm (st); arom. C=C 1595 und 1495/cm.

3.426 mg Substanz,	9.598 mg CO ₂	1.610 mg H ₂ O
2.912 mg Substanz,	0.265 ccm N ₂ (25°/716 Torr).	

C ₂₇ H ₂₂ ClN ₃ (422.9)	Ber. C 76.50 H 5.23 N 9.91
	Gef. C 76.45 H 5.26 N 9.82

d) Bicyclo[2.2.1]-hepten-(2)-nitril-(5)

1.5- oder 1.6-Dicyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4.7-methano-perhydro-indazol (XXXX). 0.551 g XII (1.67 mMol) bildeten mit 2.7 g dest. Norbornennitril (22.7 mMol) bei 70° in drei Tagen eine klare, braunrote Lösung, aus der bei 80°/15 Torr ein braunes, nicht kristallisierendes Öl gewonnen wurde. Umlösen aus Petroläther/Dioxan (10:1) ergab unter Aufarbeitung der Mutterlauge 0.683 g (91%) feine hellgelbe Nadeln, die bei 189-195° (u. Zers.) schmolzen. Zweifaches Umlösen steigerte den Schmp. auf 198-210° (u. Zers.). Begleitende Nebenprodukte, vermutlich Stereoisomere, liessen sich durch achtfaches Umlösen aus n-Propanol und Benzol/Petroläther nicht abtrennen.

IR (KBr): aliph. CH 2970/cm (st); C≡N 2210/cm (st).

3.593 mg Substanz, 9.800 mg CO₂, 1.710 mg H₂O
 5.083 mg Substanz, 0.560 ccm N₂ (22°/ 719 Torr)
 3.145 mg Substanz, 8.490 mg CO₂, 1.330 mg H₂O
 3.244 mg Substanz, 8.943 mg CO₂, 1.491 mg H₂O
 3.877 mg Substanz, 0.409 ccm N₂ (27°/ 718 Torr).

C ₂₈ H ₂₁ ClN ₄ (448.9)	Ber.	C	74.91	H	4.71	N	12.47
	Gef.	C	74.43	H	5.32	N	12.06
	Gef.	C	73.67	H	4.73		
	Gef.	C	75.23	H	5.14	N	11.34

e) Styrol

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (XLI).

0.486 g XII (1.47 mMol) setzten sich mit 10 g Styrol (95 mMol), das mit etwas Hydrochinon stabilisiert wurde, in 13 Stdn. bei 70° zu einer blassgelben Lösung um. Sie wurde bei 60° und 15 Torr zu einem hellgelben Kristallrückstand eingengt, der, mit 2 ccm Äthanol aufgekocht, nach 4stdg. Aufbewahren im Kühlschrank 0.605 g farbl. XLI (95%) mit Schmp. 178-179° (u.Zers.) erbrachte. Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 0.588 g reines Styroladdukt in farbl. Säulen, die bei 183-184° u.Zers. schmolzen. Das Molekulargewicht von XLI wurde kryoskopisch in abs. Benzol zu 461 und 458 bestimmt.

UV-Spektrum (Dioxan 25°): Maxima bei $\bar{\nu}$ = 47.0 (log ϵ = 4.74), 43.8 (log ϵ 4.50). 42.4 (log ϵ = 4.46) und 39.2·10³/cm (log ϵ = 4.36, breit).

IR (KBr): C≡N 2220/cm (st); arom. C=C 1495/cm (st), arom. CH-Wagging 696/cm (m).

3.167 mg Substanz, 9.002 mg CO₂, 1.390 mg H₂O
 3.584 mg Substanz, 0.319 ccm N₂ (21°/ 705 Torr).

C ₂₈ H ₂₀ ClN ₃ (433.8)	Ber.	C	77.51	H	4.64	N	9.68
	Gef.	C	77.57	H	4.91	N	9.58

1-Cyan-2-(4-nitro-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (LII).

0.500 g XV (1.47 mMol) bildeten mit 3 ccm Styrol (27 mMol) in 5 ccm Chlorbenzol in 24 Stunden bei 80° eine gelbe, klare Lösung, die bei 50°/ 10 Torr zur Trockne gebracht wurde. Umlösen des gelben Rückstandes aus 50 ccm Äthanol ergab 0.484 g gelbe, etwas braunstichige Nadeln mit Schmp. 160-162° (u.Zers.).

0.097 g blassgelber Nadeln (Schmp. 157-159° u.Zers.) aus der Mutterlauge steigerten die Ausbeute auf 89%. Nach vierfachem Umlösen aus Äthanol schmolzen die gelben Nadeln bei 164-165° (u.Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2214/cm (m); NO_2 1504 (st) und 1322/cm (st); arom. C=C 1597/cm (st.)

3.466 mg Substanz, 9.560 mg CO_2 , 1.450 mg H_2O

3.053 mg Substanz, 0.353 ccm N_2 (24°/729 Torr).

$C_{26}H_{20}N_4O_2$ (444.4)	Ber.	C	75.66	H	4.53	N	12.60
	Gef.	C	75.84	H	4.57	N	12.77

f) Acrylnitril

1.4 oder 1.5-Dicyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-pyrazolidin (XLII).

Durch 4,5stdg. Erhitzen von 0.543 g XII (1.65 mMol) mit 5.0 ccm stabilisiertem Acrylnitril (70 mMol) in 15 ccm Chlorbenzol auf 80° erhielt man eine klare hellgrüne Lösung, die bei 50°/15 Torr zu einem blassgrünen Öl eingeeengt wurde. Nach Aufkochen mit 20 ccm Äthanol kristallisierten 0.520 g farbl. Addukt XLII (83%), das bei 173-174° (u.Zers.) schmolz. Zweimaliges Umlösen aus n-Propanol lieferte farbl. Nadeln mit Schmp. 176° (u.Zers.).

IR-Spektrum (KBr): $C\equiv N$ 2220/cm (st).

3.347 mg Substanz, 8.860 mg CO_2 , 1.220 mg H_2O

2.583 mg Substanz, 0.342 ccm N_2 (24°/717 Torr).

$C_{23}H_{15}ClN_4$ (382.8)	Gef.	C	72.24	H	4.08	N	14.36
	Ber.	C	72.16	H	3.94	N	14.63

g) Acrylsäure-äthylester

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-pyrazolidin-4 oder 5-carbonsäure-äthylester (XLIII).

Die hellgelbe, klare Lösung, die sich aus 0.508 g XII (1.54 mMol) und 5.0 ccm stabilisiertem Acrylsäure-äthylester in 15 ccm Chlorbenzol bei 80° in 6 Stunden bildete, wurde wie üblich eingeeengt. Umlösen aus Petroläther-Dioxan (10:1) lieferte 0.560 g XLIII (84%) in farbl. Nadeln mit Schmp. 118-124° (u. ger.Zers.). Die farblosen Nadeln der Analysenprobe (aus Äthanol) schmolzen bei 124-125° (u. ger.Zes.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2225/cm (st); Esterbande 1739/cm (st); arom. C=C 1600 (m) und 1493/cm (st).

3.314 mg Substanz, 8.510 mg CO₂, 1.440 mg H₂O

3.967 mg Substanz, 0.357 ccm N₂ (24°/712 Torr).

C₂₅H₂₀ClN₃O₂ (430.1) Ber. C 69.82 H 4.68 N 9.76

Gef. C 70.08 H 4.86 N 9.69

h) 4-Nitro-zimtsäure-äthylester

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4 oder 5-(4-nitro-phenyl)-pyrazolidin-5 bzw. 4-carbonsäureäthylester (XLIV). 0.504 g XII (1.53 mMol) und 1.40 g 4-Nitro-zimtsäure-äthylester (6.5 mMol) wurden in Chlorbenzol 10 Stdn. auf 90-95° erhitzt. Beim Erkalten der gelbbraunen Lösung kristallisierten 0.490 g 4-Nitro-zimtester (Mischprobe) aus und wurden abgenutscht. Das Filtrat lieferte nach Einengen bei 50° und 15 Torr einen gelbbraunen Festkörper, aus dem bis 140°/0.002 Torr das Dipolarophil absublimiert wurde. Der gelbbraune Rückstand wog 1.05 g und wurde aus Dioxan/Petroläther (1:1) zu 0.330 g blassgelben Nadeln (XLIV) mit Schmp. 156-158° (u.Zers.) umgelöst. Die Ausbeute entsprach 40%.

IR (KBr): C≡N 2208/cm (st); Esterbande 1737/cm (st); NO₂ 1525 und 1350/cm; arom. C=C 1600 und 1497/cm.

4.010 mg Substanz, 9.934 mg CO₂, 1.670 mg H₂O

3.615 mg Substanz, 0.333 ccm N₂ (25°/713 Torr).

C₃₁H₂₃ClN₄O₄ (550.9) Ber. C 67.58 H 4.21 N 10.16

Gef. C 67.60 H 4.66 N 9.89

i) Fumarsäure-dimethylester

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-pyrazolidin-trans-4.5-dicarbon-säure-dimethylester (XLV). 0.500 g XII (1.517 mMol) wurden in 15 ccm Chlorbenzol mit 0.413 g Fumarsäure-dimethylester (2.88 mMol) 40 Stunden auf 60-65° erwärmt. Die gelbliche Lösung wurde bei 35°/15 Torr eingeeengt, überschüssiger Fumarester bei 75°/0.003 Torr absublimiert. Der Rückstand (Schmp. 140-142° u.Zers.) kristallisierte aus Petroläther (80-110°) zu 0.590 g blassgelber Nadelchen (82%) mit Schmp. 142-143.5° (u.Zers.).

Nach Umlösen aus n-Propanol schmolzen die derben, farblosen Nadeln bei 142-143° (u.Zers.).

IR(KBr): C≡N 2200/cm (st), Estercarbonyl 1720/cm (st).

3.220 mg Substanz, 7.828 mg CO₂, 1.230 mg H₂O

3.641 mg Substanz, 0.298 ccm N₂ (22°/728 Torr).

C ₂₆ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ (473.9)	Ber.	C	65.89	H	4.25	N	8.86
	Gef.	C	66.34	H	4.27	N	9.07

j) Maleinsäure-dimethylester

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-pyrazolidin-cis-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (XLVI). 0.545 g XII (1.65 mMol) wurden in 10 ccm Chlorbenzol mit 10 Moläquiv. frisch dest. Maleinsäuredimethylesters auf 80° erhitzt. Nach 7 Stdn. engte man die klare gelbe Lösung bei 85°/1.5 Torr zur Trockne ein. Der gelbe Kristallrückstand ergab mit 5 ccm Äther nach zweistündigem Aufbewahren im Kühlschrank 0.725 g Maleinester-Addukt XLVI (93%) als farbloses Kristallpulver mit Schmp. 172-174° (u.Zers.). Das Filtrat wurde eingengt, der gelbe, ölige Rückstand (0.20 g) aus 10 ccm Petroläther zu 12 mg farbloser Substanz mit Schmp. 156-160° u.Zers. umgelöst. Der Mischschmp. mit XLV lag bei 125-138° (u.Zers.).

Die Analysenprobe, quadratische Blättchen aus Äthanol erhalten, schmolz bei 176-177° (u.Zers.).

IR (KBr): C≡N 2220/cm (st); Esterbande 1735/cm (st); arom. C=C 1595 und 1492/cm (beide st).

Das UV-Spektrum (Dioxan, 25°) besass Maxima bei $\bar{\nu}$ = 47.5 (log ϵ = 4.58), 43.4 (log ϵ = 4.45), 42.0 (log ϵ = 4.45) und 38.8·10³/cm (log ϵ = 4.24, breit).

3.644 mg Substanz, 8.802 mg CO₂, 1.400 mg H₂O

3.650 mg Substanz, 0.304 ccm N₂ (24°/712 Torr).

C ₂₆ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ (473.9)	Ber.	C	65.89	H	4.25	N	8.86
	Gef.	C	65.92	H	4.30	N	8.95

k) Vinylacetat

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4 oder 5-acetoxy-pyrazolidin (XLVII).

Aus 1.072 g XII (3.26 mMol) und 5 g stabilisiertem Vinylacetat (58 mMol) in 30 ccm Benzol bildete sich in 30 Stdn. bei 70° eine blassrote Lösung. Sie wurde bei 40°/12 Torr zur Trockne gebracht, der rötliche Kristallrückstand mit 5 ccm Alkohol angerührt und nach zweistündigem Aufbewahren im Eisschrank isoliert: 1.375 g mit Schmp. 202-205° (u.Zers.). Umlösen aus 125 ccm n-Propanol ergab

1.296 g XLVII als farbl. Blättchen (96%) mit Schmp. 208-210° (u.Zers.). Nach weiterem Umkristallisieren aus n-Propanol und abs. Benzol schmolz XLVII bei 210-211° (u.Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2219/cm (st); Estercarbonyl 1760/cm (st).

3.590 mg Substanz, 9.126 mg CO_2 , 1.437 mg H_2O

3.320 mg Substanz, 0.304 ccm N_2 (26°/724 Torr).

$C_{24}H_{18}ClN_3O_2$ (415.85) Ber. C 69.31 H 4.36 N 10.10

Gef. C 69.37 H 4.48 N 9.95

1) Allylalkohol

3-Imino-5-(4-chlor-phenyl)-6,6-biphenylen-1,6,7,7a-tetrahydro-5-H-pyrazolo-[2,3-c]oxazol (XLVIII). Durch 60stdg. Erhitzen von 3.045 g XII (9.25 mMol) in 15 ccm dest., mit Hydrochinon stabilisiertem Allylalkohol (220 mMol) unter Stickstoff erhielt man eine schwarze Lösung, die im WVak. bei 30° ein zähes Harz lieferte. Beim Anrühren mit 25 ccm Äthanol trat langsame Kristallisation ein. Nach zwei Tagen wurden 0.895 g nahezu farbl. XLVIII (26%) mit Schmp. 226-228° (u.Zers.) isoliert. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol schmolzen die farbl. Spiesse bei 228-229° (u.Zers.).

XLVIII besitzt durch Anlagerung des alkoholischen Hydroxyls an die Nitrilgruppe bicyclische Struktur, wie IR (KBr) beweist: NH 3400 (m) und 3325/cm (m); $C=N$ 1680/cm (s.st).

3.817 mg Substanz, 9.984 mg CO_2 , 1.624 mg H_2O

3.324 mg Substanz, 0.320 ccm N_2 (23°/721 Torr).

$C_{23}H_{18}ClN_3O$ (387.8) Ber. C 71.22 H 4.67 N 10.83

Gef. C 71.38 h 4.76 N 10.53

m) Cyclopenten

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3,3-biphenylen-cis-perhydro-cyclopentapyrazol (IL).

In einem stickstoffgefüllten Bombenrohr wurden 0.487 g XII (1.471 mMol), 0.775 g dest. Cyclopenten (11.4 mMol) und 2 ccm Chlorbenzol 4 Tage auf 85° erhitzt. Die braungelbe Lösung engte man bei 60°/15 Torr zu einem langsam kristallisierenden Öl ein (0.590 g). Aus 50 ccm Petroläther (80-110°) kamen 0.525 g IL (89%) als hellgraue Spiesse mit Schmp. 145.5° (u.Zers.). Dreimaliges Umkristallisieren aus n-Propanol ergab farbl. derbe Spiesse mit Schmp. 148° (u.Zers.).

IR (in KBr): aliph. CH 2950/cm (m); $C\equiv N$ 2203/cm (st.)

3.177 mg Substanz, 8.808 mg CO_2 , 1.470 mg H_2O

3.550 mg Substanz, 0.343 ccm N_2 (23°/725 Torr).

$C_{25}H_{20}ClN_3$ (397.8) Ber. C 75.46 H 5.06 N 10.56

Gef. C 75.66 H 5.18 N 10.63

n) ω -Undecylencarbonsäure-äthylester

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4 oder 5-(n-octyl-8-carbonsäure-äthylester)-pyrazolidin (L). Bei 55stdg. Erhitzen von 0.485 g XII (1.47 mMol) mit 1 ccm ω -Undecylencarbonsäure-äthylester (5 mMol) und 1 ccm Chlorbenzol auf 80° bildete sich eine braune, klare Lösung, die bei 90-95°/1 Torr eingeeengt wurde. Das zurückbleibende Öl (1.03 g) kristallisierte mit 5 ccm Äthanol langsam zu 0.552 g L mit Schmp. 74-76°. Aus der auf 2 ccm eingeeengten Mutterlauge schieden sich nach Kühlen weitere 0.044 g mit Schmp. 69.5-71° ab; Ausbeute zusammen 75%. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die farbl. Säulen bei 73-74°.

IR (KBr): aliph. CH 2900/cm (st); $C\equiv N$ 2195/cm (m); Esterbande 1727/cm (st).

2.842 mg Substanz, 7.647 mg CO_2 , 1.719 mg H_2O

3.184 mg Substanz, 0.225 ccm N_2 (27°/713 Torr).

$C_{33}H_{38}ClN_3O_2$ (544.1) Ber. C 73.11 H 6.69 N 7.74

Gef. C 73.43 H 6.77 N 7.54

o) n-Hepten-(1)

1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-3.3-biphenylen-4 oder 5-n-pentyl-pyrazolidin (LI).

0.504 g XII (1.53 mMol) wurden mit 1 ccm Chlorbenzol und 2 ccm n-Hepten-(1) (14 mMol) 3 Tage auf 80° erhitzt. Beim Einengen bei 40°/15 Torr blieben 0.85 g dunkelbraunes Öl zurück. Aus 10 ccm Äthanol kamen nach fünfstündigem Aufbewahren im Kühlschrank 0.551 g LI (84%) als farblose Prismen vom Schmp. 117-118° (u. ger.Zers.). Der Schmp. des Analysenpräparates (aus n-Propanol) lag bei 119-120° (u. ger.Zers.).

IR (KBr): aliph. CH 2887/cm (st); $C\equiv N$ 2200/cm (st).

3.235 mg Substanz, 9.017 mg CO_2 , 1.750 mg H_2O

3.380 mg Substanz, 0.308 ccm N_2 (27°/714 Torr).

$C_{27}H_{26}ClN_3$ (427.7) Ber. C 75.81 H 6.12 N 9.82

Gef. C 76.06 H 6.05 N 9.74

Additionsversuche mit C-Diphenyl-N α -(4-chlor-phenyl)-N β -cyan-azomethinimin (XVI)

a) Acrylsäure-methylester

Unter kräftigem Rühren wurden 2.336 g XVI (7.05 mMol) in 15 ccm stabilisiertem Acrylsäure-methylester 6 Stunden auf 85° erhitzt. Aus der anfangs roten, dann dunkelgrünen Lösung schieden sich nach 1 Std. farbl. Kristalle ab: 0.575 g XXV mit Schmp. 293-294° (u. Zers.). Weitere 0.226 g kamen aus der eingeengten Mutterlauge (Gesamtausbeute 34%).

Das Filtrat lieferte bei erneutem Einengen ein grünes Harz (1.897 g), dessen IR-Spektrum eine schwache Nitrilschwingung bei 2219/cm und eine Estercarbonylbande bei 1725/cm zeigte. Nachdem man aus 5 ccm n-Propanol und Methanol keine Kristalle erhielt, wurde an 400 g neutralem Aluminiumoxyd III (Merck) chromatographiert. Benzol eluierte 0.268 g braunes Harz, dessen IR-Spektrum die charakteristischen Adduktschwingungen aufwies. Aus 2 ccm n-Propanol kamen nach fünftägigem Aufbewahren im Kühlschrank 37 mg Addukt als farbl. Kristallpulver mit Schmp. 160-163° (u. Zers.).

Vermutlich ist an der Aluminiumoxyd-Säule teilweise Zersetzung eingetreten.

b) Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)

Unter entsprechenden Bedingungen entstanden aus 0.915 g XVI (2.78 mMol) in 5 ccm Norbornadien bei 75° 0.412 g farbl. XXV (45%) mit Zersp. 291-292°. Das aus der blutroten Lösung erhaltene Harz wies im IR-Spektrum keine Nitrilschwingung auf.

II. 1.3-Dipolare Additionen an Alkine

a) Acetylendicarbonsäure-dimethylester

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5.5-biphenylen-3⁹-pyrazolin-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (LX). 0.555 g XII (1.685 mMol) setzten sich mit 1 ccm Acetylendicarbonsäure-dimethylester (8.6 mMol) in 20 ccm Dioxan in zwölf Std. bei Raumtemperatur zu einer gelben Lösung um, die bei 70°/1 Torr eingeengt wurde. Der Rückstand erstarrte mit 5 ccm Äther zu 0.735 g LX (93%); blassgelbes Kristallpulver mit Schmp. 95.5-100°. Nach Umlösen aus Äthanol farblose Nadeln mit Schmp. 98°.

Kryoskopische Mol.Gew.bestimmung in Benzol ergab 469 und 456 (ber. 471.8).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2230/cm (st); Estercarbonyl 1731/cm (st); aliph. $C=C$ 1655/cm (st).

Maxima der UV-Absorption bei $\bar{\nu}$ = 47.0 (log ϵ = 4.59), 43.4 (log ϵ = 4.53) und $42.0 \cdot 10^3$ /cm (log ϵ = 4.54).

3.556 mg Substanz, 8.592 mg CO_2 , 1.300 mg H_2O

4.098 mg Substanz, 0.335 ccm N_2 (25°/ 711 Torr).

$C_{26}H_{18}ClN_3O_4$ (471.8)	Ber.	C	66.18	H	3.85	N	8.90
	Gef.	C	65.94	H	4.09	N	8.76

2-Cyan-1-(4-nitro-phenyl)-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (LXI). 0.5049 g XV (1.48 mMol) setzten sich mit 1.85 ccm Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (15.0 mMol) in 5 ccm Chlorbenzol in 12 Std. bei 20° zu einer gelben Lösung um, die man bei 75°/1 Torr einengte. Umlösen aus 10 ccm Äthanol erbrachte 0.654 g LXI (92%) als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 145-146°. Schmp. der Analysenprobe 146-147°.

IR (KBr) zeigte $C\equiv N$ bei 2202/cm (st); Estercarbonyl bei 1745 und 1717/cm (s.st) und aliph. $C=C$ bei 1658/cm (m).

3.177 mg Substanz, 7.565 mg CO_2 , 1.160 mg H_2O

3.369 mg Substanz, 0.354 ccm N_2 (24°/ 712 Hg).

$C_{26}H_{18}N_4O_5$ (482.4)	Ber.	C	64.73	H	3.76	N	11.61
	Gef.	C	64.98	H	4.08	N	11.31

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5.5-diphenyl- Δ^3 -pyrazolin-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (LXII). 0.540 g frischbereitetes XVI (1.63 mMol) wurden mit 2.0 ccm Acetyldicarbonsäure-dimethylester (14 mMol) und 20 ccm Dioxan 10 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt.

Die blassrote Lösung konzentrierte man bei 75°/1 Torr zu einem rosa Öl, das mit 5 ccm Äther zu 0.671 g (87%) hellgelben Kristallpulver mit Schmp. 172° (u.Zers.) erstarrte. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol ergab farbl. Spiesse, die bei 173-173.5° (u.Zers.) schmolzen.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2224/cm (st); Estercarbonyl 1754 (st) und 1731/cm (st); aliph. $C=C$ 1646/cm (st).

2.946 mg Substanz, 7.090 mg CO_2 , 1.170 mg H_2O

3.923 mg Substanz, 0.313 ccm N_2 (23°/ 726 Torr).

$C_{26}H_{20}ClN_3O_4$ (473.8)	Ber.	C	65.89	H	4.25	N	8.86
	Gef.	C	65.68	H	4.48	N	8.78

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5.5-di-(4-methoxy-phenyl)- Δ^3 -pyrazolin-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (LIX). In die auf 12° gekühlte Suspension von 0.940 g XIX (2.40 mMol) in 25 ccm abs. Benzol liess man im Laufe von 3 Stunden 0.364 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2.57 mMol) in 40 ccm abs. Benzol zutropfen. Die klare Lösung wurde bei 60°/0.001 Torr zu 1.4 g blassrotem Öl eingeeengt, das nicht kristallisierte. Nach Aufziehen an Aluminiumoxyd III erhielt man 1.19 g blassgelbes Harz (93%), das nach Umlösen aus n-Propanol im Eisschrank zu einem farbl. Kristallpulver erstarrte, aber bei ca. 10° wieder schmolz.

IR (Film): $C\equiv N$ 2220/cm (st); Estercarbonyl 1735/cm (s.st); aliph. C=C 1638/cm (s.st).

Heisse 50proz. Salzsäure in Dioxan, sowie Anilin bei 100° überführten LIX in rotgefärbte Harze, aus denen keine kristallinen Derivate erhalten wurden.

b) Propinaldimethylacetal

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin-3 oder 4-aldehyddimethylacetal (LXIII). In 15 ccm Chlorbenzol wurden 0.544 g XII (1.65 mMol) mit 3 ccm dest. Propinal-dimethylacetal (6.3 mMol) 10 Stunden auf 75° erhitzt. Nach Einengen der braunen Lösung ergab Umkristallisieren des Rückstandes aus 30 ccm Äthanol 0.475 g LXIII (67%) vom Schmp. 165° (u.Zers.). Zweimaliges Umlösen aus Äthanol oder n-Propanol lieferte farbl. Nadeln, die bei 168-168.5° (u.Zers.) schmolzen.

IR-Spektrum in KBr zeigte $C\equiv N$ bei 2248/cm (st) und aliph. C=C bei 1642/cm.

3.165 mg Substanz, 8.120 mg CO₂, 1.350 mg H₂O

3.312 mg Substanz, 0.293 ccm N₂ (25°/723 Torr).

C ₂₅ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (429.8)	Ber.	C	69.85	H	4.69	N	9.77
	Gef.	C	70.01	H	4.77	N	9.64

c) Phenylacetylen

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-3-phenyl-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin (LXIV).

0.502 g XII (1.52 mMol) und 4.0 ccm Phenylacetylen (36.4 mMol) setzten sich in 15 ccm Chlorbenzol in 10 Stdn. bei 75° zu einer farbl. Lösung um. Durch Einengen bei 50°/13 Torr erhielt man ein hellbraunes Öl, das aus 10 ccm n-Propanol

zu 0.492 (75%) farbl. Würfel mit Schmp. 165-167° (u. Zers.) umgelöst wurde. Die Analysenprobe schmolz bei 172-173° (u. Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2213/cm (st), aliph. $C=C$ 1659/cm; arom. CH -Wagging 692/cm (st).

UV-Maxima (Dioxan 25°): $\bar{\nu} = 46.5$ ($\log \epsilon = 4.65$) 43.0 ($\log \epsilon = 4.56$) und $42.0 \cdot 10^3$ /cm ($\log \epsilon = 4.56$).

2.870 mg Substanz, 8.197 mg CO_2 , 1.130 mg H_2O

4.479 mg Substanz, 0.392 ccm N_2 (25°/723 Torr).

$C_{28}H_{18}ClN_3$ (431.8)	Ber.	C	77.86	H	4.20	N	9.72
	Gef.	C	77.94	H	4.40	N	9.53

d) n-Hexin-(1)

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5,5-diphenyl-3 oder 4-n-butyl- Δ^3 -pyrazolin (LXV).

Achtägige Einwirkung von 0.504 g XII (1.53 mMol) auf 4 g n-Hexin-(1) (49 mMol) in 4 ccm Chlorbenzol unter Stickstoff bei 70° ergab eine braunrote Lösung, die bei 45°/10 Torr eingeeengt wurde. Das braune Harz (0.802 g) erstarrte nach Anrühren mit 5 ccm Methanol im Eisschrank zu 0.436 g blassgelber Kristalle, die ab 95° sinterten und zwischen 101-115° schmolzen. Umlösen aus 25 ccm Methanol lieferte 0.395 g (63%) farblose Spiesse mit Schmp. 114-115°. Nach weiterem dreifachen Umkristallisieren lag der Schmp. bei 116-117°.

IR (in KBr): $C\equiv N$ 2214/cm (st); aliph. $C=C$ 1680/cm (st).

3.151 mg Substanz, 8.741 mg CO_2 , 1.558 mg H_2O

3.371 mg Substanz, 0.315 ccm N_2 (26°/722 Torr)

$C_{28}H_{22}ClN_3$ (411.9)	Ber.	C	75.81	H	5.38	N	10.20
	Gef.	C	75.70	H	5.41	N	10.13

e) Tolan

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-3,4-diphenyl-5,5-biphenyl- Δ^3 -pyrazolin (LXVI).

0.996 g XII (3.02 mMol) wurden mit 1.605 g Tolol (9 mMol) in 3 ccm Chlorbenzol unter Stickstoff 10 Tage auf 80° erhitzt. Man engte bei 40°/15 Torr zur Trockne ein, sublimierte bei 80-90°/0.001 Torr überschüssiges Tolol ab und kristallisierte den Rückstand (1.47 g) aus 60 ccm n-Propanol + 50 ccm Benzol: 0.780 g LXVI (51%) als dunkelgelbe, derbe Kristalle mit Schmp. 226-228° (u. Zers.). Vierfaches Umlösen aus n-Propanol ergab hellgelbe, derbe Nadeln mit Schmp. 229-230° (u. Zers.).

IR-Spektrum in KBr zeigte $C\equiv N$ bei 2230/cm (st); aliph. $C=C$ bei 1666/cm (m) und arom. CH -Wagging d. monosubst. Benzols bei 697/cm (st).

Maxima im UV (Dioxan, 25°) bei $\bar{\nu} = 41.6$ ($\log \epsilon = 4.62$) und $27.8 \cdot 10^3$ /cm ($\log \epsilon = 4.20$).

3.698 mg Substanz, 10.944 mg CO_2 , 1.475 mg H_2O

3.238 mg Substanz, 0.247 ccm N_2 (26°/719 Torr).

$C_{34}H_{22}ClN_3$ (507.9)	Ber.	C	80.39	H	4.36	N	8.27
	Gef.	C	80.76	H	4.46	N	8.22

f) Acetylen

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin (LXVII). In einer Druckflasche wurden 0.520 g XII (1.58 mMol) und ca. 3-4 g Acetylen in 170 ccm Aceton 14 Tage auf 48° erwärmt. Die gelbe Lösung wurde eingengt, der rotgelbe, teilweise ölige Rückstand aus Äthanol zu 0.412 g LXVII als gelbe Prismen mit Schmp. 150-151.5° (u. ger.Zers.) umgelöst. Aus der Mutterlauge kamen nach Einengen 30 mg XII (Mischprobe) mit Schmp. 202° (u.Zers.). Die Ausbeute an LXVII betrug somit 78%. Das Addukt kristallisierte aus Äthanol in Form farbloser Prismen mit Schmp. 152-153° (u. ger.Zers.).

IR (in KBr): $C\equiv N$ 2229/cm (st); aliph. $C=C$ 1631/cm (m).

3.444 mg Substanz, 9.322 mg CO_2 , 1.230 mg H_2O

3.831 mg Substanz, 0.414 ccm N_2 (23°/717 Torr).

$C_{22}H_{14}ClN_3$ (355.8)	Ber.	C	74.26	H	3.96	N	11.81
	Gef.	C	73.86	H	4.00	N	11.76

Zwei Versuche bei 67° und 80-85° lieferten geringere Ausbeuten an LXVII.

III. 1.3-Dipolare Additionen an Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen

a) Phenylisocyanat

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidon-(3) (LXIX).

1.075 g (3.26 mMol) XII wurden mit 10 g Phenylisocyanat (84 mMol) 20 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach 4 Stunden setzte die Abscheidung farbl. Nadelchen ein; 1.162 g LXIX vom Schmp. 170° (u.Zers.), Sintern ab 160°. Das hellgelbe Filtrat lieferte nach Einengen bei max. 65°/0.5 Torr mit 3 ccm Äthanol weitere 0.180 g LXIX mit Schmp. 168-170° (u.Zers.). Gesamtausbeute 92%. Um-

kristallisieren aus Benzol/Petroläther (40-80°) bei 50° ergab farblose, stark lichtbrechende Prismen mit Schmp. 172-173° (u.Zers.), Sintern ab 160°. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 450 und 487 bestimmt.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2217/cm (st); $C=O$ 1750/cm (s.st).

3.753 mg Substanz, 10.020 mg CO_2 , 1.283 mg H_2O

3.369 mg Substanz, 0.389 ccm N_2 (27°/715 Torr).

$C_{27}H_{17}ClN_4O$ (448.8) Ber. C 72.24 H 3.82 N 12.47

Gef. C 72.86 H 3.83 N 12.36

Rückspaltung von LXIX

0.240 g LXIX (0.54 mMol) und 1.44 g Fumarsäure-dimethylester (10 mMol) wurden in 10 ccm Benzol, dem 0.2 ccm abs. Äthanol zugesetzt waren, 30 Std. unter Rückfluss gekocht. Man engte die hellgelbe Lösung ein, sublimierte bei 80°/0.1 Torr überschüssigen Fumarester ab und erhielt nach Umlösen aus n-Propanol 0.206 g XLV (81.5%) mit Schmp. 138-140° (u.Zers.); Identifizierung durch Mischprobe und IR-Vergleich.

2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-4.5.5-triphenyl-1.2.4-triazolidon-(3) (LXX).

1.50 g frischbereitetes XVI (4.52 mMol) wurden in 15 ccm Chlorbenzol bei 20° unter Schütteln mit 1.200 g Phenylisocyanat (10.2 mMol) versetzt. In 5 Min. entstand eine klare Lösung, nach 30 Min. schieden sich farbl. Nadeln ab. Man engte nach 5 Std. bei 50°/1 Torr ein, der kristalline Rückstand wurde mit 50 ccm Petroläther angerührt: 2.016 g LXX (99%) als farbl. Nadeln mit Schmp. 140-141° (u.Zers.). LXX konnte nicht umgelöst werden, da in Benzol und Dioxan bereits bei 20° unter Gelbfärbung Rückspaltung in die Komponenten eintrat. Nach viermaligem Umfällen aus Benzol Petroläther erhielt man gelbe Nadeln mit Schmp. 143-144° (u.Zers.).

IR (KBr): $C\equiv N$ 2232/cm (st); $C=O$ 1752/cm (s.st).

1-(4-Chlor-phenyl)-2-cyan-4-phenyl-5.5-di(4-methoxy-phenyl)-1.2.4-triazolidon-(3) (LXXI). In die kräftig gerührte Lösung von 1.011 g XIX (2.59 mMol) in 20 ccm abs. Dioxan liess man bei 10° in 15 Min. 1.0 g Phenylisocyanat (8.4 mMol) in 5 ccm Dioxan einfließen. Nach einer Stunde wurde bei 40°/1 Torr eingeeengt, das zurückbleibende Harz mit 15 ccm n-Propanol kristallisiert: 1.098 g blassgelber Kristalle vom Schmp. 147-150° (u.Zers.). Aus der Mutterlauge kamen mit 15 ccm Petroläther (40-80°) weitere 0.101 g mit Schmp. 135-146° (u.Zers.). Ausbeute damit 91%.

LXXI konnte wegen der raschen Rückspaltung bei 20° nicht analysenrein erhalten werden. Aus Dioxan/Petroläther bei 30-35° kamen gelbe Nadeln mit Schmp. 142-147° (u.Zers.). Das IR-Spektrum in KBr ($\text{C}\equiv\text{N}$ 2242/cm (st); $\text{C}=\text{O}$ 1773/cm (s.st)) bestätigt das Vorliegen eines 1.2.4-Triazolidons.

b) Phenylsenföl

1-(4-Chlor-phenyl)-2-cyan-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidin-thion-(3) (LXXII). 1.025 g XII (3.18 mMol) bildeten mit 9 ccm Phenylsenföl bei Raumtemperatur in 30 Stunden eine blassrote Lösung, aus der sich nach Zugabe von 50 ccm Petroläther (40-80°) und Kühlen 1.343 g LXXII als blassgelbes Kristallpulver mit Schmp. 168-170° (u.Zers.) abschieden. Zweimaliges Umlösen aus Schwefelkohlenstoff ergab 1.220 g (84.5%) farbloser Blättchen mit Zersp. 183-185°.

LXXII zerfällt in zahlreichen Lösungsmitteln bei 20° unter Gelbfärbung ($\lambda_{\text{max}} = 434 \text{ m}\mu$) teilweise in die Ausgangskomponenten.

IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ bei 2248/cm (st).

3.128 mg Substanz, 7.970 mg CO_2 , 1.070 mg H_2O

2.578 mg Substanz, 0.281 ccm N_2 (24°/711 Torr).

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{S}$ (463.8)	Ber.	C	69.90	H	3.69	N	12.07
--	------	---	-------	---	------	---	-------

Gef.	C	69.53	H	3.83	N	11.72
------	---	-------	---	------	---	-------

Umsetzung von LXXII mit Fumarsäure-dimethylester

In 10 ccm Benzol wurden 0.297 g LXXII (0.64 mMol) und 1.44 g Fumarester (10 mMol) 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man arbeitete wie bei IIIa) Seite 70 auf und erhielt 0.107 g XLV (36%) mit Schmp. 140-142° (u.Zers.), Mischschmp. ohne Depression.

c) Cyanaeisensäure-äthylester

1-(4-Chlor-phenyl)-2-cyan-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolin-(Δ^3)-3-carbonsäure-äthylester (LXXIII). 2.030 g XII (6.16 mMol) wurden mit 10 ccm Chlorbenzol und 10 ccm Cyanaeisensäure-äthylester (101 mMol) 3 Tage auf 80° erhitzt. Man engte die gelbe Lösung bei 60°/13 Torr ein und kristallisierte den Rückstand aus 35 ccm Äthanol: 2.340 g (89%) blassgelber Blättchen vom Schmp. 157-158° (u.Zers.). Die Analysenprobe schmolz bei 154-155° u.Zers.

IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2220/cm (st); Estercarbonyl 1728/cm (st) und $\text{C}=\text{N}$ 1640/cm (st).

3.585 mg Substanz, 8.835 mg CO₂, 1.300 mg H₂O

3.388 mg Substanz, 0.403 ccm N₂ (26°/724 Torr).

C ₂₄ H ₁₇ ClN ₄ O ₂ (428.8)	Ber.	C	67.22	H	3.99	N	13.07
	Gef.	C	67.25	H	4.06	N	12.94

Weitere Additionsversuche

Unter entsprechenden Bedingungen wurden mit Benzalanilin, Mesoxalsäure-diäthylester und Brenztraubensäure-äthylester bei 80° nur polymere Harze erhalten. Auch mit Schwefelkohlenstoff trat in 4.5 Wochen bei 60-80° im Bombenrohr unter Stickstoff teilweise Verharzung ein; 63% XII wurden zurückerhalten. Ähnlich verhielt sich Benzonitril: Nach 4.5 Wochen bei 80° liessen sich lediglich 23% XII isolieren.

5. Konstitutionsbeweise und Reaktionen der Addukte

I. 1-Cyan-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (XLI)

a) Hydrierung zu 9-[β-Phenyl-äthyl]-fluoren (LIV)

2.118 g XLI (4.88 mMol) in 400 ccm mit Natrium austitriertem flüssigem Ammoniak wurden unter Stickstoff bei -33° allmählich mit 1.0 g Natrium (43.5 mMol) umgesetzt. Die ersten Anteile reagierten unter gelbem Aufleuchten und Rotfärbung der Lösung. Die durch das restliche Natrium erzeugte Blaufärbung blieb 1.5 Stunden bestehen.

Man versetzte mit 5 g Ammonchlorid, verdampfte den Ammoniak und digerierte den Rückstand mit 200 ccm dest. Wasser und 300 ccm Methylenchlorid. Die organische Lösung wurde mit 70 ccm 4n-Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man engte ein und destillierte den öligen Rückstand im Hochvakuum. Zwischen 125 und 160°/10⁻³ Torr gingen 90% der Substanz kontinuierlich über. Fünfmalige Redestillation der einzelnen Fraktionen ergab kein Material mit konst. Brechungsindex. Durch Aufziehen an 1400 g Aluminiumoxyd I (Säule: Ø = 2.4 cm, h = 85 cm) erhielt man nach Einengen unter Stickstoff 4 Hauptfraktionen:

Hauptfraktion	Lösungsmittel	Gewicht der Rohmenge	Zustand der Fraktion
1	Petroläther (60-80°)	0.037 g	farbloses Öl
2	"	0.063 g	farblose Flocken
3	"	0.350 g	farbloses Öl
4	Petroläther/ Benzol (3:1)	0.446 g	farbloses Öl

Das IR-Spektrum der Fraktionen 1 und 2 zeigte sehr starke aliphatische CH-Valenzschwingungen. Offensichtlich ist teilweise Kernhydrierung eingetreten.

Fraktion 3 wurde durch Hochvak.-Destillation aufgearbeitet:

- a) 100-135°/0.001 Torr sehr geringer Vorlauf
- b) 135-155°/0.001 Torr gelbliches Öl, 0.330 g, $n_D^{22.5} = 1.6302$

Fraktion b) erstarrte nach Impfen mit 9-[β -Phenyl-äthyl]-fluoren (LIV) zu farblosen Kristallen (Ausbeute 26%) mit Schmp. 28-29°. IR-Spektrum und Mischprobe bewiesen die Identität mit LIV. Zur Herstellung des Analysenpräparats wurde an 100 g Aluminiumoxyd I chromatographiert, zweimal bei 140-141°/10⁻³ Torr destilliert (konst. Brechungsindex $n_D^{22} = 1.6382$) und schliesslich viermal bei 0° aus Methanol umkristallisiert. Die farbl. Nadeln schmolzen bei 32-32.5°.

2.856 mg Substanz, 9.682 mg CO₂, 1.720 mg H₂O.

C ₂₁ H ₁₈ (270.3)	Ber.	C	93.29	H	6.71
	Gef.	C	92.51	H	6.74

Fraktion 4: Durch mehrmalige Destillation erhielt man ein stickstofffreies blassgelbes Öl, das im IR-Spektrum eine Estercarbonyl-Bande bei 1723/cm zeigte. Sdp_{0.002} = 154-158°, $n_D^{19} = 1.4879$.

IR (Film): aliph. CH 2918 (s.st) und 2850/cm (s.st); C=O 1723/cm (s.st); evtl. arom. C=C bei 1600 und 1580/cm (schw).

2.976 mg Substanz, 8.110 mg CO₂, 2.650 mg H₂O.

Gef.	C	74.37	H	9.96
------	---	-------	---	------

Die Struktur dieses Autoxydationsproduktes ist ungeklärt.

Aus dem salzsauren Extrakt (S. 72) liess sich kein 4-Chloranilin isolieren.

Synthese des 9-[β -Phenyl-äthyl]-fluorens (LIV)

Aus 3.32 g Fluoren (20 mMol) in 10 ccm abs. Äther wurde unter Stickstoff mit 15.7 ccm 1,27molarer ätherischer Lithiumphenyl-Lösung (20 mMol) in exothermer Reaktion 9-Fluorenyl-Lithium bereitet. Dieses versetzte man vorsichtig mit 4.25 g β -Phenyläthylbromid (25 mMol) in 20 ccm abs. Äther. Nach zweistündigem Rückflussskochen wurde mit 75 ccm Wasser zersetzt und die ätherische Phase aufgearbeitet.

Hochvak.-Destillation: a) 40- 60°/0.007 Torr 1.622 g β -Phenyläthylbromid

$$n_D^{22} = 1.5581$$

b) 60-110°/0.005 Torr 0.980 g Fluoren

c) 130-160°/0.005 Torr 3.65 g blassgelbes, zähes Öl (LIV)

$$n_D^{23} = 1.6360$$

Durch fünfmalige Destillation der Fraktion c) erhielt man 3.52 g LIV (92%) mit $Sdp_{0.001} = 141-142^\circ$ ($n_D^{19} = 1.6386$). Das Öl erstarrte im Eisschrank langsam zu farblosen Nadeln mit Schmp. 32-32.5°. Umlösen aus Methanol bei 0° blieb ohne Einfluss auf den Schmp.

IR-Spektrum (Film): arom. CH 3069 (st) und 3039/cm (st); aliph. CH 2924 (st) und 2859/cm (m); arom. C=C 1602 (m) und 1496/cm (st); arom. CH-Wagging 765, 739 und 697/cm.

3.040 mg Substanz, 10.316 mg CO₂, 1.859 mg H₂O.

C ₂₁ H ₁₈ (270.3)	Ber.	C	93.29	H	6.71
	Gef.	C	92.60	H	6.84

LIV bildete mit Trinitrofluorenon ⁴⁵ keine Additionsverbindung.

b) Hydrierung von XLI zu 1-(4-Chlor-phenyl)-3-phenyl-5.5-biphenyl-pyrazolidin (LV)

Die Lösung von 1.002 g XLI (2.31 mMol) in 25 ccm abs. Dioxan wurde unter kräftigem Rühren in eine Suspension von 0.5 g LiAlH₄ (13 mMol) in 70 ccm abs. Äther eingetroppt. Man kochte 1.5 Stdn. am Rückflusskühler und zersetzte mit 150 ccm Eiswasser. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Lösung dreimal mit je 30 ccm Chloroform/Benzol (2:1) ausgeschüttelt. Man vereinigte die Auszüge mit der ätherischen Lösung und trocknete nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat. Nun wurde im WVak. eingeeengt und der rotbraune Rückstand an 1000 g Aluminiumoxyd I chromatographiert, wobei Fraktionen von je 50-60 ccm aufgefangen wurden.

a) Fraktion 1-12, Lösungsmittel Petroläther (40-80°): Nach Abdampfen des Lösungsmittels 0.220 g Öl. Starke aliph. CH-Banden im IR-Spektrum.

b) Fraktion 13-30, Lösungsmittel Petroläther/Tetrachlorkohlenstoff (1:1): 0.385 g LV mit Schmp. 208° u.Zers. Nach Umlösen aus 20 ccm n-Propanol + 5 ccm Benzol 0.321 g (34%) farbl. Nadeln mit Schmp. 222-223° (u.Zers.), ohne Depression in der Mischung mit einem durch Verseifung von XLI bereiteten Präparat. IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigte NH bei 3335/cm, arom. C=C bei 1588 und 1485/cm.

3.150 mg Substanz,	9.198 mg CO ₂ ,	1.380 mg H ₂ O
4.041 mg Substanz,	0.246 ccm N ₂ ,	(24°/724 Torr).

C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ (408.9)	Ber.	C	79.30	H	5.17	N	6.86
	Gef.	C	79.68	H	4.90	N	6.64

LV bildete kein Pikrat. Methyljodid in Aceton bei 120° blieb während 40 Stdn. ohne Einwirkung.

c) Fraktion 39-74, Lösungsmittel Benzol und Äther: 0.38 g gelbes Öl, das sich bei der Destillation zersetzte.

c) Hydrierung von XLI mit RANEY-Nickel bei 20° zu LV

Alle katalytischen Hydrierungen von XLI verliefen langsam. Nach Aufnahme von 3 Mol äquivalenten Wasserstoff bestand das Reaktionsgemisch aus wenig LV, öli- gen Anteilen und Ausgangsmaterial. Es wurden daher die Hydrierungen solange fortgesetzt, bis drei- bis fünf Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen waren. Die öligen, nicht kristallisierenden Nebenprodukte, die bei der Destillation verharzten, zeigten durchweg sehr starke aliph. CH-Valenzschwingungen und nur schwache arom. Banden, so dass es sich wahrscheinlich um kernhydrierte Verbindungen handelte.

0.538 g XLI (1.24 mMol) wurden bei Raumtemperatur in 80 ccm Essigester mit 1 g RANEY-Nickel 113 Stunden hydriert, wobei 210 ccm Wasserstoff (6.7 Mol-äquiv.) aufgenommen wurden. Nach Absaugen des Katalysators wurde dreimal mit 15 ccm 30proz. Salzsäure ausgezogen (→ keine basischen Anteile) und die organische Phase zu einem gelblichen Öl konzentriert, aus dem man mit 30 ccm n-Propanol nach Aufbewahren im Kühlschrank 0.182 g LV (36%) mit Schmp. 219-220° (u.Zers.) erhielt. Identifikation durch Mischschmp.

d) Hydrierung von XLI mit Palladium/Wasserstoff zu LV

1.090 g XLI (2.52 mMol) wurden mit 0.158 g Palladium in 100 ccm Eisessig/Essigester (1:1) hydriert. Nach 47 Stdn. waren 6.17 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen. Man arbeitete in der üblichen Weise auf und erhielt 0.399 g farbl. Kristalle mit Schmp. 184-208° (u.Zers.), die nach Umlösen aus 150 ccm Äthanol bei 218-219° (u.Zers.) schmolzen und als LV identifiziert wurden (0.254 g). Die Mutterlauge des Rohproduktes wurde eingengt und auf 280 g Aluminiumoxyd I aufgezogen. Petroläther (80-110°) eluierte 0.221 g zähes rötliches Öl, das im Hochvak. destilliert wurde. Es handelte sich laut IR-Spektrum (kräftige aliph. CH-Valenzschwingungen, Carbonylbanden bei 1715-1740/cm) um weitgehend hydrierte Autoxydationsprodukte. Durch Entwickeln mit Benzol erhielt man 11 mg LV (Gesamtausbeute 0.265 g oder 26%) und schliesslich 21 mg 1-Carbamoyl-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (LVII) mit Zersp. 213-214°.

e) Hydrierung von XLI zu 1-Methyl-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (LVI)

In 200 ccm abs. Äthanol wurden 1.176 g XLI (2.7 mMol) mit 1.5 g RANEY-Nickel bei 70° hydriert. Die Reaktion war in 7 Stdn. mit der Aufnahme von 460 ccm Wasserstoff (8.4 mMol) beendet. Nach Absaugen vom Katalysator und Abziehen des Lösungsmittels kamen aus 10 ccm n-Propanol 0.380 g LVI als farbl. Prismen mit Schmp. 148-151°. Die Analysenprobe schmolz nach achtmaligem Umlösen aus n-Propanol und Benzol/Petroläther bei 154-155° (u.Zers.).

4.909 mg Substanz,	14.325 mg CO ₂ ,	2.428 mg H ₂ O
3.586 mg Substanz,	0.216 ccm N ₂	(25°/ 724 Torr).
C ₂₈ H ₂₃ ClN ₂ (422.9)	Ber. C 79.52	H 5.48 N 6.62
	Gef. C 79.63	H 5.53 N 6.57

Aus der Mutterlauge wurden chromatographisch noch 96 mg LVI (zusammen 41.5%) und 25 mg LV (2%) mit Zersp. 220-221° isoliert.

f) Hydrierung von XLI bei 160° und 200 atm.

2.033 g XLI (47 mMol) wurden mit 2 g RANEY-Nickel in 400 ccm abs. Äthanol 10 Stdn. bei 160° und 200 atü hydriert. Beim Öffnen des Autoklaven trat deutlicher Ammoniakgeruch auf. Man arbeitete wie üblich auf und erhielt nach Abtrennung der basischen Anteile mit halbkonz. Salzsäure 1.726 g blassgelbes Öl. Im IR-Spektrum dominierten die Banden der aliphatischen CH-Valenzschwingung,

weitgehende Kernhydrierung anzeigend. Auf eine Rearomatisierung mit Palladium/Tierkohle wurde verzichtet, nachdem sich LIV in einem Vorversuch unter den erforderlichen Dehydrierungsbedingungen zersetzte.

g) Verseifung von XLI zu 1-Carbamoyl-2-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin (LVII)

Die Lösung von 1.088 g XLI (2.5 mMol) in 15 ccm Äthanol wurde mit 1 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden rückfliessend gekocht. Nach dem Erkalten isolierte man 1.040 g gelblicher Kristalle mit Schmp. 174-205° (u.Zers.), die aus 200 ccm 96proz. Äthanol zu 0.395 g LVII (70%) mit Schmp. 215-217° umgelöst wurden. Nach weiterem Umkristallisieren aus abs. Äthanol schmolzen die farb. Würfel bei 222-223° (u.Zers.).

IR-Spektrum (in KBr) zeigte NH bei 3420/cm (st) und Amid-I-Bande bei 1677/cm (st).

3.810 mg Substanz, 10.405 mg CO₂, 1.690 mg H₂O
3.938 mg Substanz, 0.337 ccm N₂ (24°/718 Torr).

C ₂₈ H ₂₂ ClN ₃ O (451.9)	Ber.	C	74.42	H	4.96	N	9.30
	Gef.	C	74.53	H	4.96	N	9.29

Nach Einengen des Filtrats konnten 0.450 g XLI mit Schmp. 175-177° (u.Zers.) unverändert isoliert werden.

h) Saure Spaltung zu LV

Man kochte 1.002 g XLI (2.31 mMol) mit 10 ccm Eisessig und 15 ccm 25proz. Schwefelsäure 25 Stdn. am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und das braune Öl in 200 ccm Chloroform aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand aus 50 ccm Äthanol umgelöst: 0.175 g LV mit Zersp. 207-215°. Erneutes Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0.146 g (15%) als hellgelbe Nadeln mit Zersp. 219-221, der Mischschmp. mit dem durch Hydrierung erhaltenen Vergleichspräparat war ohne Depression.

i) 2-(4-Chlor-phenyl)-5-phenyl-3.3-biphenylen-pyrazolidin-1-imidsäure-methylester (LVIII)

1.009 g XLI (2.32 mMol) wurden unter Stickstoff mit 25 ccm 4.5proz. methanolischer Kalilauge 5.5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man verdünnte mit 150 ccm

dest. Wasser, zog mit 75 ccm Äther aus und trocknete die org.Phase mit Natriumsulfat. Nach Einengen derselben kamen aus 15 ccm n-Propanol 0.749 g LVIII (69.5%) als farblose Nadeln mit Schmp. 101-102° (u.Zers.). Nach zweimaligem Umlösen aus i-Propanol schmolz LVIII bei 102-103° (u.Zers.). LVIII lagerte sich beim Chromatographieren an Aluminiumoxyd I zu LVII um.

IR-Spektrum (in KBr): NH 3260/cm (m); C=N 1645/cm (s.st); C-O 1067 cm (st).

4.111 mg Substanz, 11.360 mg CO₂, 2.177 mg H₂O

3.062 mg Substanz, 8.452 mg CO₂, 1.610 mg H₂O

2.995 mg Substanz, 0.226 ccm N₂ (23°/725 Torr)

3.455 mg Substanz, 0.274 ccm N₂ (23°/715 Torr).

C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O (465.9)	Ber.	C	74.80	H	5.15	N	9.18
	Gef.	C	75.41	H	5.93	N	8.30
	Gef.	C	75.33	H	5.88	N	8.54

Hydrolyse zu LVII

Die Lösung von 0.140 g LVIII (0.30 mMol) in 10 ccm Dioxan wurde mit 2 ccm halbkonz. Salzsäure 4.5 Stdn. auf 50-60° erhitzt. Nach Einengen bei 30°/17 Torr goss man in Wasser, machte alkalisch und zog mit 50 ccm Methylenchlorid aus. Das Lösungsmittel wurde verdampft, der Rückstand erstarrte mit 1 ccm Äther zu 0.101 g farblosem LVII (74%) mit Schmp. 218-219° u.Zers., Identifikation durch IR-Vergleich und Mischprobe.

II. 2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-3-phenyl-5.5-biphenylen-Δ³-pyrazolin (LXIV)

a) Hydrierung von LXIV zu 1-(4-Chlor-phenyl)-3-phenyl-5.5-biphenylen-pyrazolidin (LV)

Ein Vorversuch zeigte, dass die Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff nicht zum Styroladdukt XLI, sondern bei geringem Verbrauch an LXIV zu wenig LV und öligen Nebenprodukten führt.

0.786 g LXIV (1.82 mMol) wurden in 50 ccm Essigester mit 0.4 g RANEY-Nickel hydriert. Nach 4 Tagen waren 225 ccm Wasserstoff (4.94 Moläquiv.) aufgenommen. Man engte nach Abtrennung des Katalysators ein und kristallisierte den Rückstand aus 100 ccm Äthanol: 0.508 g LV (68%) als farbl. Nadeln mit Schmp. 222-223° (u.Zers.). Der Mischschmp. mit dem aus XLI erhaltenen Präparat zeigte keine Depression; auch die IR-Spektren waren identisch.

b) Oxydation von LXIV mit Kaliumpermanganat

Die Lösung von 2.00 g LXIV (4.63 mMol) in 40 ccm reinem Aceton wurde 13 Std. mit 1.462 g KMnO_4 (9.26 mMol, 6 Oxydationsäquiv.) geschüttelt. Nach Vereinen des Komponenten trat augenblickliche Abscheidung von Braunstein und Gelbfärbung der Lösung ein. Man saugte unter Nachwaschen mit 30 ccm Aceton vom Braunstein ab und engte ein. Beim Digerieren mit 30 ccm Benzol blieben 0.191 g eines hellbraunen Pulvers (?) zurück; Schmp. $> 350^\circ$. Das Filtrat wurde an 1700 g neutralem Aluminiumoxyd I (Merck; $\varnothing = 3$ cm, $h = 70$ cm) chromatographiert:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge	Zustand
1	$\text{CCl}_4 / \text{C}_6\text{H}_6$ (1:1)	0.174 g	gelbe Nadeln Schmp. $133-139^\circ$
2	$\text{CCl}_4 / \text{C}_6\text{H}_6$ (1:1)	0.087 g	gelbe Nadeln Schmp. $127-137^\circ$
3	$\text{CCl}_4 / \text{C}_6\text{H}_6$ (1:2)	0.273 g	gelbrote, eisblumen- artige Kristalle Schmp. $75-78^\circ$
4	Benzol	0.086 g	blau, amorph
5	Benzol	0.722 g	blau, teilweise kristallin
Mit Methylenchlorid, Chloroform, Äther und Essigsäure-äthyl- ester keine Rückstände.			
6	Äthanol	0.085 g	braunes Harz

Aus Fraktion 1+2 erhielt man mit 5 ccm Äthanol 0.165 g Fluorenon-(4-chlorphenyl)-imin XXII (12%) als gelbe Nadeln mit Schmp. 147° ; mit einem authent. Präparat keine Schmp.-Depression. Aus der Mutterlauge schieden sich mit 10 ccm 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung 0.080 g Fluorenon-2,4-dinitrophenylhydrazon mit Zersp. 276° ab.

Fraktion 3 wurde mit 15 ccm 2,4-DNPH-Lösung versetzt; 0.396 g Fluorenon-2,4-dinitrophenylhydrazon mit Zersp. $282-284^\circ$. Identifikation durch IR-Vergleich. Gesamtausbeute 28%.

Fraktion 4 wurde nicht kristallin erhalten.

Aus Fraktion 5 erhielt man mit 3 ccm Äther 0.311 g blassgelbes Kristallpulver mit Schmp. $183-184^\circ$ (u. Zersp.). Aus der Mutterlauge kamen mit Cyclohexan

0.226 g gelber Kristalle, die bei 90-123° schmolzen. Umlösen der beiden Fraktionen aus Benzol/n-Propanol (3:1) ergab 0.330 g 1-(4-Chlor-phenyl)-2-carbamoyl-3-phenyl-5.5-biphenylen- Δ^3 -pyrazolin LXVIII (16%) als farbl., glänzende Blättchen mit Schmp. 195-197° (u.Zers.). Die Analysenprobe schmolz bei 198° (u.Zers.).

IR (KBr-Pressling): NH 3442 (st) und 3340/cm (st); Carbonylbande 1703/cm (s.st); aliph. C=C 1660 (m); arom. CH-Wagging 830 (st., ) , 766, 739 und 691/cm (st, ).

3.410 mg Substanz, 9.372 mg CO₂, 1.374 mg H₂O

2.652 mg Substanz, 0.219 ccm N₂ (26°/718 Torr).

C₂₈H₂₀ClN₃O (449.9) Ber. C 74.75 H 4.48 N 9.33

Gef. C 75.00 H 4.51 N 8.90

Fraktion 6 enthielt keine kristallinen Anteile.

c) Oxydation von LXIV mit Perbenzoesäure

Die Lösung von 2.465 g LXIV (5.72 mMol) in 30 ccm Benzol wurde mit 9.85 ccm 0.58molarer Perbenzoesäurelösung (5.72 mMol) 19 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Sie färbte sich nach wenigen Minuten gelb. Der aktive Sauerstoff war nach 16 Stunden verbraucht. Man engte ein und kochte den Rückstand in 30 ccm Dioxan 30 Min. mit 5 ccm 2n-Salzsäure. Nach Erkalten wurde in 150 ccm Wasser eingetragen, alkalisch gemacht und mit 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Man trocknete die organische Lösung über Natriumsulfat und arbeitete nach Einengen an 1700 g neutralem Aluminiumoxyd I (Merck; Säule Ø = 3 cm, h = 70 cm) chromatographisch auf. Benzol eluierte 0.191 g Fluorenol (18.5%), mit Methylenchlorid kamen 0.972 g LXVIII (38%) mit Schmp. 195-197° u.Zers.

III. 2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidon-(3) (LXIX)

Hydrolyse zu 1-(4-Chlor-phenyl)-2-carbamoyl-4-phenyl-semicarbazid (LXXIV).

1.520 g LXIX (3.4 mMol) wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Dioxan 9.5 Stunden auf 100° erhitzt. Die braune Lösung engte man bei 50°/15 Torr zur Trockne ein. Beim Aufkochen des teilweise kristallinen Rückstandes mit 15 ccm Benzol blieben 0.810 g eines hellbraunen Kristallpulvers umgelöst. Aus 10 ccm Äthanol kamen 0.580 g LXXIV (56%) als farbl. Blättchen mit Schmp. 181-182°. Schmp. der Analysenprobe (aus n-Propanol) 183-184°.

IR-Spektrum (in KBr) zeigte NH bei 3375 und 3240 /cm, Amid-I-Schwingung bei 1692 /cm (s.st) und Amid-II-Bande bei 1545 /cm (s.st).

3.738 mg Substanz, 7.630 mg CO₂, 1.450 mg H₂O

2.640 mg Substanz, 0.438 ccm N₂ (25°/725 Torr).

C₁₄H₁₃ClN₄O₂ (404.7) Ber. C 55.20 H 4.30 N 18.39

Gef. C 55.70 H 4.34 N 18.13

Das benzolische Filtrat wurde dreimal mit 20 ccm 3n-Salzsäure extrahiert, die organische Phase nach Waschen und Trocknen über Calciumchlorid eingengt. Aus dem rotgelben Öl sublimierten bei 100-130°/0.4 Torr 0.475 g Fluorenon (78%) als gelbe Spiesse; Schmp. 77-80°, Mischschmp. ohne Depression. Der basische Anteil bestand nur aus Spuren eines rötlichen Öls.

Alkalische Hydrolyse von LXXIV

Eine Lösung von 0.422 g LXXIV (1.39 mMol) in 2 ccm Dioxan wurde unter Stickstoff mit 25 ccm 5proz. methanolische Kalilauge über Nacht geschüttelt. Man erwärmte noch eine Std. auf 65° und goss in 150 ccm Wasser ein. Nun wurde mit Methylenchlorid ausgezogen und die Lösung nach Waschen und Trocknen zu 0.485 g rotgelbem Öl konzentriert. Durch Digerieren mit 5 ccm Äther erhielt man nach Aufbewahren im Kühlschrank 39 mg 1-(4-Chlor-phenyl)-4-phenyl-semicarbazid LXXV (11%) vom Schmp. 191-193° (u.Zers.), das mit einem aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Phenylisocyanat bereiteten Präparat identisch war.

Die ätherische Mutterlauge wurde an 100 g neutralem Aluminiumoxyd III (Merck) chromatographiert. Benzol/Äther (1:1) eluierten 0.212 g gelbrote Nadeln mit Schmp. 143-146° u.Zers. Zweimaliges Umkristallisieren aus je 20 ccm Cyclohexan lieferte 0.178 g 4-Chlor-phenylazocarbonsäure-anilid LXXVI (49%) als orangegelbe Nadeln, die bei 151-152° u.Zers. schmolzen. LXXVI war mit einem aus LXXV bereiteten Präparat identisch.

Darstellung von 1-(4-Chlor-phenyl)-4-phenyl-semicarbazid (LXXV)

Man tropfte gemäss Lit. 59 3.6 g 4-Chlor-phenylhydrazin (25.4 mMol) in 40 ccm abs. Äther unter kräftigem Rühren in die Lösung von 2.72 g Phenylisocyanat (25.4 mMol) in 50 ccm abs. Äther ein. Sofortige Abscheidung eines farblosen Niederschlages, der nach drei Stunden isoliert wurde: 5.19 g mit Zersp. 191-192°. 39 mg der Mutterlauge steigerten die Ausbeute auf 83%. Aus n-Propanol farblose Nadeln mit Schmp. 195-196° u.Zers.

IR-Spektrum (KBr-Pressling): NH 3320/cm (s.st); Amid-I-Schwingung 1638/cm (s.st), Amid-II-Absorption 1559/cm (s.st).

3.571 mg Substanz, 0.532 ccm N₂ (27°/719 Torr).

C₁₃H₁₂ClN₃O (261.6) Ber. N 16.06 Gef. N 16.02

Darstellung von 4-Chlor-phenylazocarbonsäure-anilid (LXXVI)

Eine Suspension von 0.420 g LXXV (1.60 mMol) in 50 ccm Benzol wurde mit 0.540 g Quecksilberoxyd (2.5 mMol), 2 Spatelspitzen wasserfreiem Natriumsulfat und 1 ccm gesättigter äthanolischer Kalilauge 5 Stunden geschüttelt. Man saugte ab und engte bei 30° i.Vak. ein. Dreimaliges Umlösen des orangen Rückstandes (Schmp. 135-138° u.Zers.) aus Cyclohexan und n-Propanol/Petroläther (40-80°) ergab 0.300 g LXXVI (72%) in Form gelber Nadeln mit Schmp. 154.5-156° u.Zers.

IR (KBr-Pressling): NH 3260/cm (st); C=O 1700 (st) und 1524/cm (st); N=N 1642/cm (m).

3.272 mg Substanz, 7.260 mg CO₂, 1.160 mg H₂O

2.859 mg Substanz, 0.421 ccm N₂ (25°/721 Torr).

C₁₃H₁₀ClN₃O (259.7) Ber. C 60.12 H 3.88 N 16.18

Gef. C 60.55 H 3.97 N 16.00

IV. 2-Cyan-1-(4-chlor-phenyl)-4-phenyl-5.5-biphenylen-1.2.4-triazolidin-thion-(3) (LXXII)

Saure Hydrolyse

Die Versuchsausführung entsprach der unter III für LXIX angegebenen. Ausgehend von 0.914 g LXXII (1.97 mMol) wurden mit 10 ccm Benzol aus dem dunkelroten Rohprodukt 0.265 g graues Kristallpulver mit Schmp. 174-205° (u.Zers.) abgetrennt. Siebenfaches Umlösen aus n-Propanol ergab 10 mg LXXIV (1.5%) als farblose Nadeln mit Schmp. 181-182° u.Zers. Identifikation durch Mischprobe und IR-Vergleich. Aus der benzolischen Mutterlauge wurden nach Einengen bei 80°/0.001 Torr 0.303 g Fluorenon (86%) absublimiert.

V. 1-(4-Chlor-phenyl)-2-cyan-5,5-biphenylen-(Δ^3)-pyrazolin-(3)-carbonsäure-äthylester (LXXIII)

Saure Hydrolyse

20 ccm Eisessig und 5 ccm 48proz. Bromwasserstoffsäure liess man auf 0.757 g LXXIII (1.76 mMol) einwirken. In 60 Minuten bildete sich eine rote Lösung, nach 2 Stdn. schieden sich rote Kristalle ab, die nach 3 Tagen abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden: 0.137 g mit Zersp. 340-345°. Nach Behandeln des Salzes mit Natronlauge zog man mit Äther aus, engte die organische Lösung ein und erhielt aus Cyclohexan 0.091 g Fluorenonimin LXXVIII (29%) als blassgelbe Nadelchen mit Schmp. 119-121° (Lit. 46: 124°), identisch mit einem gemäss Lit. 33 bereiteten Vergleichspräparat.

IR (Pressling): NH 3389 (s.st), 3195 (s.st) und 2934/cm (s.st); C=N 1668/cm (s.st); arom. C=C 1589 (s.st) und 1492/cm (s.st).

3.727 mg Substanz, 11.928 mg CO₂, 1.707 mg H₂O

3.122 mg Substanz, 0.224 ccm N₂ (25°/720 Torr).

C₁₃H₉N (179.1) Ber. C 87.11 H 5.06 N 7.81

Gef. C 87.34 H 5.12 N 7.78

Das essigsäure Filtrat wurde in 200 ccm dest. Wasser eingetragen, mit 15 g Natriumacetat gepuffert und mit 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Phase fiel nach Zugabe von Calciumchlorid farbloses Calciumoxalat aus, das nach 12 Stdn. abzentrifugiert und bromidfrei gewaschen wurde. Die volumetrische Bestimmung mit KMnO₄ (Verbrauch 28.8 ccm 0.1n KMnO₄) ergab 0.129 g Oxalsäure (82%). Der Methylenchlorid-Extrakt wurde mit 25 ccm Natronlauge gewaschen und eingeeengt; Anrühren mit 15 ccm Äther erbrachte 0.105 g hellbraunes Kristallpulver, das bei 185-187° (u.Zers.) schmolz. Zweifaches Um-lösen desselben aus 96proz. Äthanol lieferte 0.046 g 1-(4-Chlor-phenyl)-semicarba-zid XXI (14%) als farblose Nadeln mit Schmp. 223-225° (u.Zers.). Das ätherische Filtrat wurde an 100 g Aluminiumoxyd I (Merck) chromatographiert. Benzol eluierte 0.190 g Fluorenon (60%) mit Schmp. 78-80°.

C. C-Diphenyl-N ^{α} -(4-nitro-phenyl)-N ^{β} -carbäthoxy-azomethinimin (XXXIV)

1. Darstellungsversuch

Reines Diphenyldiazomethan und 4-Nitro-benzolazo-carbonsäure-äthylester (XXXIII) wurden zunächst zwei Tage bei 0°/0.1 Torr über P₄O₁₀/Paraffin getrock-

net. In einem mit Rückflussskühler (Chlorcalciumrohr !) versehenen, durch Ausflämmen völlig getrockneten 100 ccm Zweihalskolben vereinigte man die Lösungen von 4.556 g XXXIII (20.4 mMol) und 4.20 g Diphenyldiazomethan (21.5 mMol) in je 35 ccm abs. Benzol. Nach 8 Stdn. bei 35-40° war die Stickstoffentwicklung mit 428 ccm abgeschlossen, doch entwickelten sich bei 45 Min. Rückflussskochen weitere 22 ccm (zusammen 98%). Die rote Lösung wurde i.Vak. bei 30° eingengt der Rückstand kristallisierte mit 40 ccm abs. Benzol/abs. Petroläther (1:4) beim Aufbewahren unter Stickstoff über P_4O_{10} bei 0° langsam zu 4.630 g gelboranger Prismen mit Schmp. 121-126° (u.Zers.). Das sofort aufgenommene IR-Spektrum (Pressling) zeigte folgende Banden: NH 3300/cm (st), Estercarbonyl 1679/cm (s, st), C=O 1656/cm (st); arom. C=C 1596 und 1486/cm (st); NO_2 1508 und 1364/cm und arom. CH-Wagging des monosubst. Benzols 698/cm (s.st). Das Spektrum ist dem des 4-Nitrophenyl-hydrazocarbonsäure-äthylesters XXXIIa ähnlich, doch dürften die Banden bei 1656 und 698/cm XXXIV zuzuschreiben sein.

Dreimaliges Umfällen im Stickstoffstrom aus abs. Benzol abs. Petroläther (1:5) ergab ein Gemisch aus gelben Spiessen (XXXIIa) und wenigen roten Kristallen, Schmp. 111-162° (u.Zers.).

In einem Versuch wurde XXXIIa in 87% isoliert und identifiziert.

2. 1,3-Dipolare Additionen

a) Phenylisocyanat

1-(4-Nitro-phenyl)-4.5.5-triphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-carbonsäure-äthylester-(2) (LXXIX). Die aus 0.688 g XXXIII (2.95 mMol) entsprechend C 1) bereitete gelbrote Azomethinimin-Lösung wurde bei 10° mit 2 g Phenylisocyanat (16.7 mMol) versetzt. Es trat kein sichtbarer Farbumschlag ein, nach 30 Stunden schieden sich farblose Kristalle ab. Nach 4 Tagen wurde bei 50°/1.5 Torr eingengt, der Rückstand mit 10 ccm Äther angerührt und 10 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Man erhielt 1.348 g LXXIX (86%, bez. auf XXXIII) als blassgelbes Kristallpulver mit Zersp. 184-186°. Umlösen aus abs. Benzol/Petroläther (40-80°) (2:1) ergab farbl. Prismen, die bei 189-191° (u.Zers.) schmolzen. Siedendes Propanol färbte sich unter teilweiser Zersetzung von LXXIX gelb.

IR (in KBr): C=O 1782 (s, st) und 1742/cm (s.st).

3.227 mg Substanz, 8.137 mg CO_2 , 1.397 mg H_2O

2.980 mg Substanz, 0.310 ccm N_2 (25°/719 Torr).

$C_{29}H_{24}N_4O$ (508.5)	Ber.	C	68.50	H	4.75	N	11.02
	Gef.	C	68.81	H	4.84	N	11.27

Hydrolyse zu 1-(4-Nitro-phenyl)-4-phenyl-semicarbazid (LXXX)

Eine Lösung von 0.236 g LXXIX (0.46 mMol) in 10 ccm Dioxan wurde mit 10 ccm halbkonz. Salzsäure 14 Stdn. rückfliessend gekocht. Man engte die gelbbraune Lösung bei 50⁰/15 Torr auf ein Drittel ein, verdünnte mit 100 ccm Wasser und machte mit Soda alkalisch. Nun wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Beim Anrühren des Rückstandes mit 5 ccm Äther blieben 0.141 g (Schmp. 198-203⁰ u.Zers.) zurück. Durch Umlösen aus 30 ccm Äthanol erhielt man 0.105 g LXXX (84%) als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 217-218⁰ (u.Zers.), identisch mit einem nach Lit. 34 bereiteten Präparat.

Aus dem Filtrat fielen mit 2.4-DNPH-Lösung (Lit. 44) 0.141 g Benzophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon (81%) als orange Nadeln mit Zersp. 233-235⁰ aus; durch IR-Vergleich identifiziert.

b) Acetylendicarbonsäure-dimethylester

1-(4-Nitro-phenyl)-5.5-diphenyl- Δ^3 -pyrazolin-3.4-dicarbmethoxy-2-carbonsäure-äthylester (LXXXI). Die rote Azomethiniminlösung aus 1.163 g XXXIII (5.22 mMol) entfärbte sich nach Zugabe von 2.0 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester (14.1 mMol) innerhalb von 10 Minuten unter starker Selbsterwärmung. Nach 5 Stdn. engte man bei 100⁰/0.1 Torr zur Trockne ein und kristallisierte das blassrote Harz mit 5 ccm Äther: 2.062 g LXXXI (73%) als blassgelbes Kristallpulver mit Schmp. 157-158⁰ u.Zers. Nach Umlösen aus Äthanol schmolzen die farblosen Spiesse bei 158-159⁰ u. ger.Zers.

IR-Spektrum (KBr-Pressling): Estercarbonyl 1737 (s.st) und 1710/cm (s.st); aliph. C=C 1620/cm (st).

4.291 mg Substanz, 9.961 mg CO₂ 1.862 mg H₂O

3.613 mg Substanz, 0.266 ccm N₂ (26⁰/718 Torr).

C₂₈H₂₅N₃O₈ (531.5) Ber. C 63.27 H 4.74 N 7.90

 Gef. C 63.35 H 4.86 N 7.94

D. C-Diphenyl-N ^{α} , N ^{β} -bis-(α -pyridyl)-azomethinimin (XXXVI)

1. Darstellung

Eine Lösung von 2.493 g 2.2'-Azopyridin XXXV (13.46 mMol) und 2.670 g Diphenyldiazomethan (13.75 mMol) in 50 ccm abs. Benzol wurde 13.5 Stunden rückfliessend gekocht. Die Stickstoffentwicklung war nach dieser Zeit mit 270 ccm

Stickstoff (89%) abgeschlossen. Man engte ein und kristallisierte den Rückstand mit 20 ccm Petroläther (40-60°): 4.610 g rötliches Kristallgemenge, welches zwischen 130 und 180° (u.Zers.) schmolz. Fraktionierte Kristallisation aus Äthanol ergab neben Benzophenonazin 2.530 g XXXVI (53.5%) als tiefrote Säulen mit Schmp. 195-199° (u.Zers.). Nach viermaligem Umlösen aus Äthanol betrug der Schmp. 201-202° (u.Zers.).

Das IR-Spektrum (KBr) zeigte C=N bei 1641/cm (st), arom. C=C bei 1595 (s.st) und 1481/cm (s.st) und eine sehr starke Bande bei 1563/cm (Immoniumschwingung ?) mit Seitenbanden bei 1545 und 1528/cm.

2. Additionsversuche

a) Acetylendicarbonsäure-dimethylester

0.300 g XXXVI (0.85 mMol) wurden mit 10 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ccm Chlorbenzol 4 Tage auf 70° erhitzt. Man erhielt lediglich dunkles Harz.

Bei Raumtemp. trat keine Reaktion ein.

b) Phenylacetylen

0.308 g XXXVI (0.88 mMol) wurden in 2 ccm Phenylacetylen 10 Tage auf 70° erhitzt, ohne dass Reaktion eintrat. 0.278 g Azomethinimin (90%) wurden zurück-erhalten.

c) Phenylsenföl

Man erhitzte 0.555 g XXXVI (1.58 mMol) mit 2 ccm Phenylsenföl in 10 ccm abs. Benzol 14 Tage auf 70°. Neben Diphenylthioharnstoff wurden lediglich 0.320 g (58%) Azomethinimin isoliert.

d) Fumarsäure-dimethylester

Bei 110-120° reagierten 0.307 g XXXVI (0.88 mMol) mit 1.45 g Fumarsäure-dimethylester (10 mMol) in 20 ccm Brombenzol unter Verharzung.

e) Phenylisocyanat

0.300 g XXXVI (0.86 mMol) wurden in drei Tagen bei Raumtemperatur von 5 ccm dest. Phenylisocyanat nicht verändert. 0.293 g (97.5%) Ausgangsmaterial wurden zurückerhalten.

E. Biphenylen-N-(4-brom-phenyl)-nitron (XXXI)

1. Darstellung

Man arbeitete in Anlehnung an Lit. 19.

1.00 g 4-Bromnitrosobenzol (5.38 mMol) in 10 ccm Benzol wurden mit 0.970 g Diazofluoren (5.05 mMol) in 10 ccm Petroläther (60-80°) bei 5° vereinigt. Unter flotter Stickstoffentwicklung und Braunfärbung der Reaktionslösung schieden sich nach 15 Min. zitronengelbe Kristallnadeln ab: 1.153 g XXXI mit Schmp. 168-169° u.Zers. Aus dem Filtrat kristallisierten nach Zugabe von 50 ccm Petroläther weitere 0.121 g XXXI mit Schmp. 165-166° u.Zers. Ausbeute 68%. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol lieferte gelbe Spiesse, die bei 167-168° schmolzen. Molekulargewichtsbestimmung in Exalton nach K.RAST ergab Werte von 349 und 352 (ber. 350.2).

IR-Spektrum (KBr-Pressling): arom. C=C bei 1590 (m), 1581 (m) und 1486/cm (st), Immoniumschwingung 1534/cm (st).

Maxima der UV-Absorption (Dioxan, 25°) bei $\bar{\nu}$ = 47.6 (log ϵ = 4.34), 41.6 (log ϵ = 4.63), 37.7 (log ϵ = 4.35) und $28.2 \cdot 10^3$ /cm (log ϵ = 4.37).

4.089 mg Substanz, 9.805 mg CO₂, 1.288 mg H₂O

3.594 mg Substanz, 0.132 ccm N₂ (28°/718 Torr).

C ₁₉ H ₁₂ BrNO (350.2)	Ber.	C	65.17	H	3.45	N	3.99
	Gef.	C	65.44	H	3.52	N	3.93

2. Bestimmung des Dipolmomentes

Das Dipolmoment wurde in abs. Dioxan bei 25° gemessen. Experimentelle Ausführung und Berechnung s.Seite 54 ff.

a) Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Molenbruch γ_2

Einwaage XXXI (mg)	Molenbruch	Kondensatorabgleich (Skalenteile)	$\Delta\epsilon$	Dielektrizitäts- konstante ϵ
37.2	0.0004184	99	0.0062470	2.239
75.9	0.0008432	200	0.012620	2.246
123.9	0.0013854	335	0.021138	2.254
161.7	0.0018161	452	0.028521	2.2615
200.9	0.0022553	552	0.034832	2.268
238.0	0.0026707	647	0.040825	2.274

Die graphische Auswertung (Abb. 14, I) ergab für $(\Delta\epsilon/\gamma_2)$ den Wert 15.7.

b) Abhängigkeit der Dichte d vom Molenbruch γ_2

Molenbruch	Gewicht (g)	ccm	Dichte d (g/ccm)
0.0007844	15.3970	14.975	1.02845
0.0014212	15.3349	14.902	1.0291
0.0020025	15.4410	14.995	1.0297
0.0027387	15.4735	14.971	1.0305

Hieraus ermittelte sich $(\Delta d / \gamma_2)$ graphisch zu 1.00 (g/ccm);
vgl. Abb. 14 (II).

c) Molrefraktion von XXXI

Die Berechnung bereitete Schwierigkeiten, da Atomrefraktionen für den Immonium-Stickstoff und Nitron-Sauerstoff nicht bekannt sind. Die benützten Werte von 3.90 für den Stickstoff und 1.60 für den Sauerstoff sind aus den Gruppierungen $-\bar{O}-N=C<$ bzw. $-\bar{O}-H$ übernommen. Die Exaltation von 3.41 sollte die Nitronresonanz befriedigend berücksichtigen.

Atomrefrakt. und Bindungszinkremente (D-Linie d.Na) (Lit.: 43)	XXXI: $C_{19}H_{12}BrNO$
C = 2.501	19 C = 47.5
H = 1.051	12 H = 12.6
Br = 8.927	Br = 8.92
N = 3.90	N = 3.90
O = 1.60	O = 1.60
$\bar{f}$ = 1.707	10 $\bar{f}$ = 17.07
	<u>Exaltation = 3.41</u>
	Molrefraktion R_M = 95.00

d) Berechnung

Aus obigen Werten ergaben sich die Molpolarisation und das Dipolmoment entsprechend S. 56 zu 302.6 (ccm/Mol) bzw. 3.18 D.

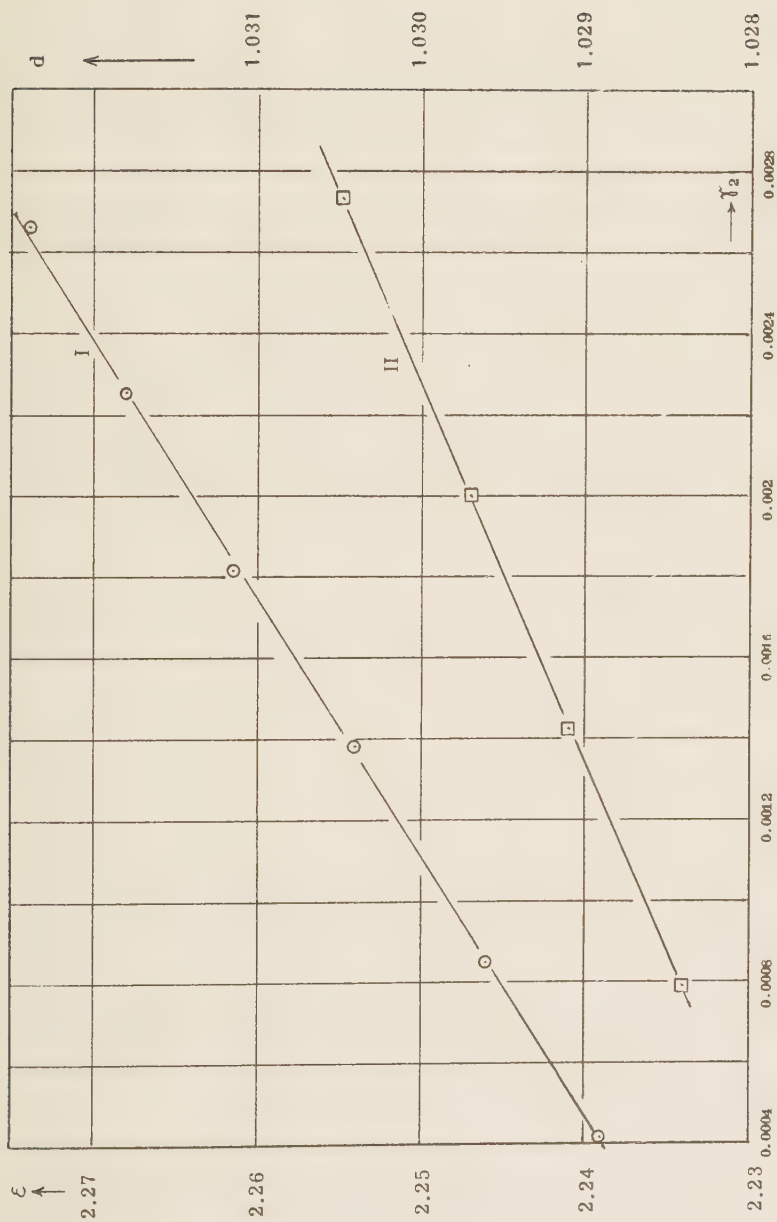


Abb. 14: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ (I) und der Dichte d (II) vom Molenbruch γ_2

F. Kinetische Messungen

Die Abnahme der Azomethinimin-Absorption bei $23.0 \cdot 10^3 / \text{cm}$ während der Umsetzung von XII mit Styrol, Phenylisocyanat und Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde mit dem ZEISS-Elektrophotometer ELKO II zeitlich verfolgt. Ein mindestens hundertfach molarer Dipolarophilüberschuss garantierte pseudoerste Reaktionsordnung. Da das BEERSche Gesetz für XII Gültigkeit besass, wurden die $k\psi$ -Werte direkt aus der Beziehung $2.303 \log E_0 / E_t = k\psi t$ ermittelt.

Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes

Konzentration der Azomethiniminlg.	Extinktion
$\equiv 100 \%$	0.725
75 %	0.545
50 %	0.364
25 %	0.183
12.5%	0.093

Zur Auswertung dienen nur Werte innerhalb des Extinktionsbereiches von 0.750 bis 0.150.

XII war bei 80^0 stabil: Eine Lösung zeigte nach 36 Stunden nur eine 1.5proz. Extinktionsabnahme.

Die Bereitung reiner Lösungsmittel erfolgte nach Lit. 60. Das Azomethinimin wurde vor Herstellung der Lösungen 8-10 Stunden bei $56^0 / 0.001$ Torr getrocknet. Die Dipolarophilen wurden durch Destillation über eine 30-cm Füllkörperkolonne im Vakuum bzw. Hochvakuum gereinigt.

Als Reaktionsgefäß für die Messungen mit Styrol diente ein langhalsiger 100 ccm Rundkolben mit seitlich angesetzttem Gaseinleitungsrohr. Nach Vermischen des in Brombenzol gelösten Azomethinimins mit Styrol, das man mittels einer 1- oder 5 ccm-Injektionsspritze zugab, wurde der Kolben mit Reinstickstoff gespült, mit einer Gummikappe verschlossen und auf 70^0 thermostatisiert. Die Messung begann nach 15-45 Minuten. Zur Probenentnahme diente eine 2-ccm-Injektionsspritze mit 12 cm langer Stahlnadel, mit der die Gummihaut durchstoßen wurde. Die Proben spritzte man rasch in eine bestimmte Menge kaltes Brombenzol; die auf 20^0 thermostatisierten verdünnten Proben wurden dann

vermessen. Die zur Berechnung der k_2 -Werte erforderliche Styrolkonzentration in Mol/l ermittelte man jeweils aus der eingesetzten Styrolmenge, dem Gesamtgewicht der Messlösung und deren Dichte bei 70°, die pyknometrisch bestimmt wurde.

Die schon bei Raumtemperatur ablaufenden Umsetzungen von XII mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Phenylisocyanat liessen sich direkt in der Messküvette des Elektrophotometers durchführen. Ihre Beschickung erfolgte in einem auf $25 \pm 1^\circ$ thermostatisierten Raum mittels einer waagrecht angebrachten AGLA-Mikropipette⁸¹. Nach Zugabe des Dipolarophils zur vorgelegten Azomethinimin-Lösung wurde die Küvette mit einer passenden Glasplatte abgedeckt, umgeschüttelt und in den auf $25 \pm 0,25^\circ$ thermostatisierten Küvettenkasten eingeführt. Die Messung begann nach 10-30 Minuten. Die Dipolarophilkonzentrationen (Mol/l) wurden aus dem additiv erhaltenen Gesamtvolumen der Messlösungen berechnet.

Die Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit gestaltete sich entsprechend. Gleiche molare Lösungen von XII in verschiedenen Solventien wurden mit 1 Gew.-Prozent Acetylendicarbonsäure-dimethylester direkt in der Messküvette umgesetzt.

Zusammenfassung

Die Produkte der Umsetzung von anti-Aryldiazocyaniden und Diaryldiazomethan, die R.HUISGEN und R.FLEISCHMANN 1958 darstellten, besitzen Azomethinimin-Struktur. Dies folgt aus den Elektronen- und Schwingungsspektren der Verbindungen, chemisches Verhalten, das hohe Dipolmoment und kinetische Untersuchungen stützen diesen Befund.

Die mit Diazofluoren erhaltenen Azomethinimine gehen glatt 1.3-Dipolare Additionen ein: Sie vereinigen sich mit der CC-Doppel- und Dreifachbindung der Alkene und Alkine, der CN-Doppelbindung des Phenylisocyanats und Phenylsenföls sowie mit Cyanameisensäure-äthylester unter Bildung fünfgliedriger Heterocyclen. Bei den aus Diphenyl- bzw. Di-(4-methoxy-phenyl)-diazomethan dargestellten Azomethiniminen trat oberhalb 50° Isomerisierung zu "Sekundärprodukten" ungeklärter Struktur ein. Nur mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Phenylisocyanat bildeten sich bei Raumtemperatur 1:1-Addukte mit Δ^3 -Pyrazolin bzw.

1.2.4-Triazolidon-Struktur.

Die 1.3-Addition verläuft stereospezifisch. Die Erfüllung des cis-Prinzips sowie die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels deuten auf einen Mehrzentren-Mechanismus. Die Orientierung der Komponenten im 1.3-Addukt liess sich durch sterische und elektronische Einflüsse sowie die Qualität der neugeschlossenen Bindungen erklären.

Das Azomethin-imin aus 4-Nitro-benzolazocarbonsäure-äthylester und Diphenyldiazomethan erwies sich als sehr hydrolyseempfindlich und konnte nicht rein isoliert werden. Es wurde in situ mit Phenylisocyanat und Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu einem 1.2.4-Triazolidon bzw. Δ^3 -Pyrazolin umgesetzt.

Dem von M.COLONNA und E.RISALITI beschriebenen Reaktionsprodukt aus 2.2'-Azopyridin und Diphenyldiazomethan dürfte gleichfalls Azomethinimin-Struktur zukommen. Die Verbindung ging jedoch selbst unter energischen Bedingungen keine 1.3-Dipolaren Additionen ein.

Literatur

1. R.HUISGEN, Theoretische Chemie und Organische Synthese, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc.Chem.Soc. [London], 1961, 357.
2. a) R.HUISGEN, M.SEIDEL, J.SAUER, J.W. Mc FARLAND und G.WALL-BILLICH, J.org.Chem. 24, 892 [1959]
b) R.HUISGEN, M.SEIDEL, G.WALLBILLICH und H.KNUPFER, Tetrahedron 17, 3 [1962]
c) R.HUISGEN, Angew.Chem. 72, 359 [1960]
d) R.HUISGEN, R.GRASHEY, M.SEIDEL, G.WALLBILLICH, H.KNUPFER und R.SCHMIDT, Liebigs Ann.Chem. 1962 im Druck
e) M.SEIDEL, Dissertation Universität München 1960.
3. K.ALDER, G.STEIN und H.FINZENHAGEN, Liebigs Ann.Chem. 485, 211 [1931]
K.ALDER, G.STEIN und W.FRIEDRICHSEN, Liebigs Ann.Chem. 501, 1 [1933]
4. R.HUISGEN, H.STANGL, H.J.STURM und H.WAGENHOFER, Angew.Chem. 73, 170 [1961]
5. A.QUILICO und P.GRÜNANGER, Gazz.Chim.ital. 82, 140 [1952]
A.QUILICO und L.PANIZZI, Gazz.chim.ital. 72, 458 [1942]
R.HUISGEN, W.MACK und E.ANNESER, Angew.Chem. 73, 656 [1961]
6. R.GRASHEY, R.HUISGEN und H.LEITERMANN, Tetrahedron Letters 1960, No. 12, 9
R.HUISGEN und A.ECKELL, ebenda 1960, No. 12, 5
7. a) R.HUISGEN, R.GRASHEY, P.LAUR und H.LEITERMANN, Angew.Chem. 72, 416 [1960]
b) P.LAUR, Diplomarbeit Universität München 1960
8. R.HUISGEN, R.FLEISCHMANN und A.ECKELL, Tetrahedron Letters 1960 No. 12, 1
R.HUISGEN und A.ECKELL, ebenda 1960, No. 12, 5
9. a) R.HUISGEN und R.FLEISCHMANN, unveröffentlicht [1958]
R.HUISGEN, R.GRASHEY, H.GOTTHARDT und R.SCHMIDT, Angew. Chem. 74, 29 [1962]
R.HUISGEN, H.GOTTHARDT und R.GRASHEY, ebenda 74, 30 [1962]
10. R.HUISGEN, H.KÖNIG, G.BINSCH und H.J.STURM, ebenda 73, 368 [1961]
11. R.HUISGEN, H.STANGL, H.J.STURM und H.WAGENHOFER, ebenda 74, 31 [1961]
12. J.SAUER ebenda 73, 545 [1965]
13. Th.ZINKE und G.WEISSPFENNIG, Liebigs Ann.Chem. 396, 103 [1913]
14. W.SCHNEIDER, Liebigs Ann.Chem. 438, 115 [1924]
15. K.DIMROTH, G.ARNOLDY, S.v.EICKEN und G.SCHIFFER, ebenda 604, 221 [1957]

16. R.HUISGEN, R.GRASHEY und R.KRISCHKE, *Tetrahedron Letters* 1962, im Druck
17. K.BAST, Dissertation Universität München, 1962
18. E.SCHMITZ, *Chem.Ber.* 91, 1495 [1958]
19. H.STAUDINGER und K.MIESCHER, *Helv.chim.Acta* 2, 554 [1919]
20. G.HEDESTRAND, *Z.physik.Chem. B* 2, 428 [1929]
21. H.H.OTT, Dissertation Universität München 1958
22. E.P.LINTON, *J.Amer.chem.Soc.* 62, 1945 [1940]
23. N.S.LEONARD, *J.Amer.chem.Soc.* 76, 2781 [1954]; vgl.
G.OPITZ, H.HELLMANN und H.W.SCHUBERT, *Liebigs Ann.Chem.* 623, 117 [1959]; B.WITKOP, *J.Amer.chem.Soc.* 78, 2873 [1956]
23. a) N.J.LEONARD und J.A.ADAMCIK, *J.Amer.chem.Soc.* 81, 595 [1959]
24. H.KRIMM, *Chem.Ber.* 91, 1057 [1958]
25. L.HORNER und E.JÜRGENS, *Chem.Ber.* 90, 2184 [1957]
26. J.D.S.GOULDEN, *J.chem.Soc. [London]* 1953, 997
27. M.COLONNA und E.RISALITTI, *Gazz.chim.ital.* 89, 2493 [1959]
28. R.J.W. Le FEVRE und C.V.WORTH, *J.chem.Soc. [London]* 1951, 1814
29. R.B.McKEE, *Amer.chem. J.* 42, 1 [1909]; vgl. F.C.SCHÄFER und G.A.PETERS, *J.org.Chemistry* 26, 412 [1961]
30. R.HUISGEN und A.S.KENDE, unveröffentlicht [1961]
31. H.A.STAAB, *Liebigs Ann.Chem.* 609, 75, 83 [1957];
H.A.STAAB und G.SEEL, *Liebigs Ann.Chem.* 612, 187 [1958]
32. M.G.ETTLINGER, *J.Amer.chem.Soc.* 72, 4699 [1950]
33. C.THOMÄE, *Arch.Pharm.* 243, 395
34. W.BORSCHKE und A.RECLAIR, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 40, 3806 [1907]
35. R.B.TURNER, W.R.MEADOR und R.E.WINKLER, *J.Amer.chem.Soc.* 79, 4116 [1957]
36. A.HANTSCH und O.W.SCHULTZE, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 28, 666 [1895]
37. R.J.W.Le FEVRE und H.VINE, *J.chem.Soc. [London]* 1938, 431
38. A.KIRPAL und E.REITER, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 60, 664 [1927]
A.KIRPAL und W.BÖHM, ebenda 65, 680 [1932]
39. A.SCHÖNBERG, W.I.AWAD und N.LATIF, *J.chem.Soc. [London]* 1957, 1368
40. J.B.MILLER, *J.org.Chem.* 24, 560 [1959]
41. H.STAUDINGER und O.KUPFER, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 44, 2197 [1911]
42. L.ANSCHÜTZ und W.BROECKER, ebenda 59, 2846 [1926]
43. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Hauptwerk I, S. 985
44. R.L.SHRINER, R.C.FUSON, D.Y.CURTIN, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, New York 1956, S. 219

45. M.ORCHIN und E.O.WOOLFOLK, J.Amer.chem.Soc. 68, 1727 [1946]
46. L.A.PINCK und G.H.HILBERT, ebenda 56, 490 [1934]
47. E.MÜLLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 3001 [1914]
H.STAUDINGER und A.GAUL, ebenda 49, 1961 [1916]
O.DIELS und H.KÖNIG, ebenda 71, 1179 [1938]
F.JAKOB, Diplomarbeit Universität München 1953
47. a) E.FAHR, Angew.Chem. 73, 536 [1961]
E.SCHMITZ, Angew.Chem. 73, 23 [1961]
R.BRESLOW, C.YAROSLAVSKY und S.YAROSLAVSKY, Chem. and Ind. 1961, 1961
48. E.A.BRAUDE, J.chem.Soc. [London] 1949, 1902
49. H.L.DONLE und G.VOLKERT, Z.physik.Chem. B 8, 69 [1930]
50. E.A.BRAUDE, Ann.Reports 42, 105 [1945]
51. H.H.SZINANT und C.McGINNIS, J.Amer.chem.Soc. 74, 240 [1952]
52. L.F.BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, New York 1958
53. R.HUISGEN und R.KNORR, Naturwissenschaften 48, 716 [1961]
54. H.A.STAAB, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie 1960
55. J.SCHMIDT und WAGNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1797 [1910]
56. G.REDELLEN, ebenda 42, 4759 [1909]
57. E.BERGMANN und J.HERVEY, ebenda 62, 916 [1929]
58. W.D.KUMMLER und I.F.HALVERSTADT, J.Amer.chem.Soc. 63, 2182 [1941]
59. M.BUSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 4596 [1909]
60. A.WEISSBERGER, E.S.PROSKAUER, J.A.RIDDICK und E.E.TOOPS, Organic Solvent, Interscience Publishers, Inc., New York 1955
61. J.W.TREVAN, Biochem. J. 19, 1111 [1925]
62. R.FUSCO, R.Inst.LOMBARDO, Sci. Lettere. Rend. Cl.Sci.mat.natur. [3], 71, 425 [1938] vgl. C. 1939, I, 4189

Lebenslauf

Am 11. April 1936 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Johannes Eckell und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Engels in Berlin geboren. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule in Berlin, Waltershausen (Thüringen) und Deidesheim (Pfalz) trat ich 1946 in die Oberrealschule zu Neustadt/Weinstr. ein. Der Schulbesuch wurde 1951-1952 in Frankenthal/Pfalz und anschließend in Pirmasens fortgesetzt und dort 1954 mit der Reifeprüfung am Naturwissenschaftlichen Gymnasium abgeschlossen. Im Sommer 1954 immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule in Darmstadt für Chemie, wo ich im Februar 1957 die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand. Ich setzte mein Studium ab Sommersemester 1957 an der Universität München fort.

Nach der Diplomchemiker-Hauptprüfung, die ich im Februar 1959 ablegte, fertigte ich in der Zeit vom März 1959 bis Februar 1962 unter Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen eine Diplom- und Doktorarbeit an. Ich war ab Mai 1960 studentische, ab Januar 1961 wissenschaftliche Hilfskraft und verwaltete seit November 1961 die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

